

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIEL CAETANO DA SILVA

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE FILMES FINOS DE POLÍMEROS E DERIVADOS
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.**

**Curitiba
2012**

DANIEL CAETANO DA SILVA

**SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE FILMES FINOS DE POLÍMEROS E DERIVADOS
PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.**

**Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção de grau de Mestre. Área de
concentração: Engenharia e Ciência dos
Materiais, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor
de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.**

**Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Lucimara Stolz Roman
Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Liliana Micaroni**

Curitiba

2012




UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia


RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos três dias do mês de maio de 2012, no Sala PE 04 - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima décima sexta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Lucimara Stolz Roman (UFPR), Claudia Eliana Marino Zarbin (UFPR), Andréa Germiski Macedo (PUC). Às 13:45 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **DANIEL CAETANO DA SILVA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE FILMES FINOS DE POLÍMEROS E DERIVADOS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 03 de maio de 2012.


Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman
Orientador


Prof.^a Dr.^a Claudia Eliana Marino Zarbin
Examinador


Prof.^a Dr.^a Andréa Germiski Macedo
Examinador

AGRADECIMENTOS

Este trabalho pertence a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que sua realização fosse possível. À coordenação, à secretaria e aos professores do PIPE pela dedicação, ensinamentos e auxílio, em especial:

A Deus pelo dom da vida.

À Orientadora: Lucimara (PIPE-UPR) e coorientadora: Liliana (LEAP-UFPR).

À Professora: Regina (LEAP-UFPR).

Aos Professores: Celso (Física – UFPR) e Marcela (Química – UTFPR).

Aos Professores formadores da banca.

Equipe DiNE: (Andréia, Carla, Carlos “Cadu”, Fabiano, Natasha, Nicholas, Marcelo, Rofolfo e Lucas).

A Equipe LEAP: (Márcio, Giovanna, Ronaldo e Raquel).

Ao GQM: Aldo, Rodrigo e Hiany.

Aos Técnicos: Denis, Ângelo e Grazielle (Química – UFPR).

A CAPES pelo apoio financeiro.

À minha querida e amada esposa Renata.

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um método eletroquímico de deposição de filmes finos de polibitiofeno (PBT) para aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos (OPV) com espessuras entre 20 e 40 nm, apresentando recobrimento homogêneo e uniforme do eletrodo. A eletrodeposição potencioestática do polímero conjugado PBT foi estudada em três meios de eletrossíntese distintos: meio orgânico, meio aquoso e líquido iônico. Para cada meio de síntese testado foram desenvolvidos OPVs na estrutura bicamada com a molécula aceitadora de elétrons C_{60} . Foi realizada a comparação dos dispositivos com eletrodo modificado de Poli(3,4-etileno dioxitiofeno):Poli(4-estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) e com o eletrodo controle sem PEDOT:PSS. As propriedades ópticas, elétricas e morfológicas dos OPVs foram obtidas pelo espectro dinâmico, curva características J x V e microscopia de força atômica. Os OPVs utilizando PEDOT:PSS apresentaram melhores propriedades fotovoltaicas sendo o melhor dispositivo obtido com PBT eletrodepositado em meio aquoso com espessura de 21 ± 10 nm.

Palavras chaves: Polibitiofeno, síntese eletroquímica, dispositivo fotovoltaico orgânico.

ABSTRACT

This work presents 3 methods for electrochemical deposition of polybithiophene (PBT) thin films for application in Organic Photovoltaic devices (OPV) with thicknesses ranging between 20 and 40 nm with homogeneous and uniform coating of the electrode. We studied three different routes of eletrosynthesis: organic, aqueous and ionic liquid medium for the electrodeposition of the conjugated polymer. For each one, we have developed OPVs in bilayer structure with the electron acceptor molecule C₆₀. We used modified substrates electrode (ITO|PEDOT: PSS) and the control electrode without PEDOT: PSS. The OPVs optical, electrical and morphological characteristics were investigated by their action spectrum, J x V curves and atomic force microscopy. The OPVs using PEDOT: PSS showed better photovoltaic properties. The best was found for the electropolymerized PBT electropolymerized obtained in aqueous medium with a thickness of 21 ± 10 nm.

Keywords: Poly(bithiophene), electrochemistry synthesis, organic photovoltaic device.

Índice de Figuras

- Figura 1.1** - Espectro de emissão solar, sol no zênite. Curva superior: no topo da atmosfera. Curva inferior: ao nível do mar; área sombreada: perdas por absorção média das moléculas presentes na atmosfera e área não sombreada: perdas por retroespalhamento e aerossóis.4
- Figura 1.2** – Intensidade de luz solar percorre na atmosfera. AM 0: topo da atmosfera. AM1.0: após atravessar 1 atmosfera. AM1.5: após atravessar 1,5 atmosfera. (<http://www.eyesolarlux.com/Solar-simulation-energy.htm>).....4
- Figura 1.3** - Estrutura de polímeros conjugados: (a) poliacetileno – PA, (b) poli(anilina) – PAni, (c) poli(pirrol) – PP, (d) poli(tiofeno) – PT, e (e) poli(p-fenileno-vinileno) – PPV. A representação do polímero foi ampliada para ressaltar a alternância das ligações duplas ao longo da cadeia polimérica.7
- Figura 1.4** - (a) Representação dos orbitais sp^2 e o orbital p_z perpendicular ao plano dos orbitais sp^2 . (b) Exemplo das ligações com simetria π e σ na molécula de eteno. Fonte: <http://www.introorganicchemistry.com/basic.html>.....9
- Figura 1.5** - Diagrama de níveis de energia para uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. A diferença entre o orbital ligante e antiligante (*) é menor entre os orbitais π quando comparado ao σ9
- Figura 1.6** - Diagramas de energia (a) na molécula de benzeno, a interação entre os orbitais π assemelha-se a estrutura de bandas: HOMO orbital molecular ocupado de maior energia e LUMO orbital molecular desocupado de menor energia. (b) no polímero idealizado do poli(fenileno-vinileno), os orbitais π formam a banda de valência – BV e os orbitais π^* foram a banda de condução – BC 10
- Figura 1.7** - (a) Representação esquemática de uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação e (b) respectiva distribuição de energias de banda proibida..... 11
- Figura 1.8** – (a) Representação simplificada de um potenciostato. (b) Ilustração de uma célula eletroquímica de um compartimento utilizada para síntese de filmes . ET: eletrodo de trabalho, CE: contra eletrodo e ER: eletrodo de referência; no detalhe à direita é representada a disposição geométrica dos eletrodos. 12
- Figura 1.9** – Representação da molécula (a) tiofeno e (b) α,α' -bitiofeno ou 2,2'-bitiofeno, e respectivas identificações dos átomos no anel. 15
- Figura 1.10** - Mecanismo provável por formação de oligômeros na solução próximo ao eletrodo para a síntese do Politiofeno. E^0 = potencial de oxidação. $E_1^0 > E_2^0 > E_3^0$ [32]. 17

Figura 1.11 – Mecanismos de geração (esquerda) e perdas (direita) na conversão de fotocorrente.22

Figura 1.12 - Estrutura geral de um dispositivo fotovoltaico orgânico. (A) Substrato transparente. (B) Camada Condutora com alta transmitância, ITO, FTO ou TO. (C) camada ativa. (D) eletrodo metálico.23

Figura 1.13 – Diagrama de energia para um dispositivo OPV monocamada na estrutura sanduíche. O fóton absorvido promove um elétron (-) para o LUMO, deixando um buraco (+) no nível do HOMO (criação do éxciton). Elétrons são coletados pelo cátodo e buracos pelo ânodo. Φ_{Al} e Φ_{ITO} : função trabalho do alumínio e do ITO. χ : eletroafinidade. PI: Potencial de ionização. E_g : energia de gap.....24

Figura 1.14 – Seção transversal de um dispositivo monocamada. Área ativa é a região do polímero em contato com o metal, representada pela região clara entre o polímero e o alumínio. A linha tracejada representa a intensidade de luz no dispositivo.....24

Figura 1.15 – Dispositivo OPV bicamada. (A) substrato transparente. (B) camada condutora transparente. (C) camada doadora de elétrons. (D) camada aceitadora de elétrons. (E) eletrodo metálico.....25

Figura 1.16 - Seção transversal de um dispositivo bicamada. Área ativa é a região do polímero (doador de elétrons) em contato com C_{60} (aceitador de elétrons), representada pela região clara entre o polímero e o C_{60} . (A) Intensidade máxima de luz na região ativa. (B) Espessura do C_{60} : ~30 nm.26

Figura 1.17 – Dispositivo heterojunção (bicamada). O éxciton é gerado na camada doadora e o elétron é transferido para camada aceitadora e os buracos ficam na camada doadora.27

Figura 1.18 – a) Analogia feita por Kroto, em 1985, do C_{60} com uma bola de futebol. (<http://www.nature.com/nature/journal/v318/n6042/pdf/318162a0.pdf>). b) Representação da molécula de C_{60} . (<http://hopf.chem.brandeis.edu/~yanglingfa/OpenGL/index.html>).28

Figura 1.19 – Representação do dispositivo ITO|POLÍMERO|Al (a) no escuro com alinhamento dos níveis de Fermi. (b) sob iluminação, a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de *built in* (V_{bi}) em temperatura ambiente....29

Figura 1.20 – Curva característica JxV de um OPV. J_{sc} corrente de curto circuito. V_{oc} tensão de circuito aberto.30

Figura 1.21 - Esquema do arranjo experimental de medidas de IPCE dos OPVs (Amostra) e o picoamperímetro (pA) ligados a fonte de tensão. Iluminação luz branca com filtro AM1.5 100 mW/cm².31

Figura 1.22 – Curva $J \times V$ para um caso ideal indicado pela linha cheia, onde a potência máxima é a mesma que a nominal. Em um caso de comportamento linear entre a corrente e a tensão, linha tracejada, o fator de preenchimento é 25 %.32

Figura 1.23 - Esquema do arranjo experimental de medidas de IPCE dos OPVs (Amostra) e o picoamperímetro (pA) ligados a fonte de tensão. A) Espelho côncavo. B) rede de difração. O espectro é obtido pela rotação da rede de difração.34

Figura 1.24 – Representação esquemática do funcionamento de um microscópio de força atômica. O feixe de um laser é direcionado sobre a superfície de um cantilever (braço) refletor, com uma ponta aguda que interage com a amostra, o resultado da interação ponta-amostra causa deflexões no braço que são quantificadas em um fotodetector de quatro quadrantes. (Fonte: <http://www.shimadzu.com>).37

Figura 2.1 – a) Filme de PEDOT:PSS depositado por centrifugação sobre ITO corroído. b) Aparência do eletrodo ITO|PEDOT:PSS após limpeza..... 41

Figura 2.2 – Representação de um eletrodo de referência de prata cloreto de prata em KCl saturado. (Ag|AgCl|KCl saturado)..... 43

Figura 2.3 – Medida as espessura dos filmes. a) ITO|PBT . b) ITO|PEDOT:PSS e em c), ITO|PEDOT:PSS|PBT. 44

Figura 2.4 - Montagem do dispositivo ITO|PBT|C₆₀|Al. À esquerda: a) ITO. b) ITO parcialmente corroído. c) PBT eletropolimerizado. d) Evaporação do C₆₀ (vista à direita no centro do dispositivo) e o contato de alumínio. À direita: perfil do dispositivo na estrutura sanduíche. 46

Figura 2.5 - Montagem do dispositivo ITO|PEDOT:PSS PBT|C₆₀|Al. À esquerda: a) ITO. b) ITO parcialmente corroído. c) Deposição por centrifugação do PEDOT:PSS. d) Eletrodeposição do filme de PBT. e) Evaporação do C₆₀ (vista à direita no centro do dispositivo) e o contato de alumínio. À direita: perfil do dispositivo na estrutura sanduíche..... 47

Figura 3.1 – Imagem obtida por câmera digital dos filmes de PT obtido a partir do monômero tiofeno em meio orgânico ACN. ET:ITO, CE:Pt e ER: Ag. A) PT. B) ITO.48

Figura 3.2 – Voltomograma de síntese do PBT em solução Me₄BF₄ 0,1 mol/L e BT 0,05 mol/L em ACN a) ITO e b) ITO|PEDOT..... 50

Figura 3.3 –Resposta elétrica da síntese potencioestática do PBT em ACN contendo Me₄BF₄ 0,1 mol/L e BT 0,01 mol/L sobre: (a) ET: ITO aplicando potencial fixo de +1,3 V durante 17 segundos para obtenção de filme com espessura de média de 30± 4 nm. (b) ET:ITO|PEDOT:PSS aplicando potencial fixo de +1,2 V por 45 segundos para obtenção de filme com espessura média de 30 ±4 nm. 51

Figura 3.4 – Topografia do filme de PBT _{ACN} . (a) sobre ITO e (b) sobre ITO PEDOT:PSS. Sinal de contraste de fase do filme de PBT na mesma região da topografia, (c) sobre ITO e (d) sobre ITO PEDOT.....	52
Figura 3.5 – Imagem dos dispositivos OPV representando uma área ativa do dispositivo. a) ITO PBT _{ACN} C ₆₀ Al. b) ITO PEDOT:PSS PBT _{ACN} C ₆₀ Al.....	53
Figura 3.6 – Círculos abertos: IPCE do dispositivo ITO PBT _{ACN} C ₆₀ Al. Linha tracejada: espectro de absorção do PBT _{ACN} utilizado no dispositivo.....	54
Figura 3.7 – Medidas de espectro dinâmico. Triângulos abertos: IPCE do dispositivo ITO PEDOT:PSS PBT _{ACN} C ₆₀ Al. Linha tracejada: espectro de absorção do PEDOT:PSS PBT _{ACN} utilizado no dispositivo.	54
Figura 3.8 – Densidade de corrente por tensão. Quadrados fechados: no escuro e Quadrados abertos: sob luz branca 100 mW/cm ² , para o dispositivo ITO PBT _{ACN} C ₆₀ Al.....	55
Figura 3.9 – Densidade de corrente por tensão (quadrados fechados) no escuro e (quadrados abertos) sob luz branca 100 mW/cm ² , para o dispositivo ITO PEDOT:PSS PBT _{ACN} C ₆₀ Al.	56
Figura 3.10 – Emulsão de BT em solução aquosa de HClO ₄ 5 mol/L após agitação ultrassom.....	57
Figura 3.11 – Representação de uma gotícula de monômero em uma emulsão durante a eletropolimerização do BT. Inicialmente a gotícula aproxima-se do eletrodo de trabalho, neste caso ITO PEDOT:PSS. (a) Oxidação do monômero. (b) Combinação dos cátions radicais. (c) Reinício do processo e crescimento do polímero. Esquema adaptado da referência [61].....	58
Figura 3.12 – Voltamograma cíclico de síntese do PBT em solução HClO ₄ 5 mol/L e BT 0,01 mol/L CE:Pt e ER:Ag AgCl. (a) ET: ITO e (b) ET:ITO PEDOT:PSS.....	59
Figura 3.13 – Resposta elétrica da síntese potenciostática de PBT em HClO ₄ 5 mol/L e BT 0,01 mol/L utilizando eletrodos CE:Pt e ER:Ag AgCl. a) ET: ITO aplicando potencial fixo de +0,7V durante 95 segundos para obtenção de filme com espessura média de 24 ±8 nm. b) ET:ITO PEDOT:PSS aplicando potencial fixo de +0,6 V por 45 segundos, para obtenção de filme com espessura média de 21 ±11 nm.....	60
Figura 3.14 - Topografia do filme de PBT _{aq} a) sobre ITO e b) sobre ITO PEDOT:PSS. Sinal de fase na mesma região da topografia de PBT _{aq} , c) sobre ITO e d) sobre ITO PEDOT.	61
Figura 3.15 – Imagem dos dispositivos OPV com detalhe da representação uma área ativa do dispositivo. a) ITO PBT _{aq} C ₆₀ Al. b) ITO PEDOT:PSS PBT _{aq} C ₆₀ Al.....	62

Figura 3.16 - Medidas de espectro dinâmico. (triângulos abertos) IPCE do dispositivo ITO PBT(aq) C60 Al, (linha tracejada) espectro de absorção do PBT utilizado no dispositivo.	62
Figura 3.17 - Medidas de espectro dinâmico. (quadrados abertos) IPCE do dispositivo ITO PEDOT:PSS PBT(aq) C60 Al, e (linha tracejada) espectro de absorção do PEDOT:PSS PBT utilizado no dispositivo.....	63
Figura 3.18 - Densidade de corrente por tensão (quadrados abertos) sob luz branca, para o dispositivo ITO PBTaq C60 Al.	64
Figura 3.19 - Densidade de corrente por tensão sob luz branca 100 mW/cm ² , para o dispositivo ITO PEDOT:PSS PBTaq C60 Al.....	64
Figura 3.20 – Voltamograma cíclico de síntese do PBT em BFEE contendo BT 0,01 mol/L, CE:Pt e ER:Ag AgCl. a) ET:ITO e b) ET:ITO PEDOT:PSS.	66
Figura 3.21 – Resposta elétrica da síntese potencioestática de PBT _{BFEE} . BT 0,01 mol/L utilizando eletrodos CE:Pt e ER:Ag. a) ET:ITO, E = +0,6 V por 80 segundos (espessura do PBT= 39 ±11 nm). b) ET: ITO PEDOT:PSS, E = +0,6 V por 105 segundos (espessura do PBT = 42 ±11 nm).	67
Figura 3.22 - Topografia do filme de PBT _{BFEE} : a) sobre ITO e b) sobre ITO PEDOT:PSS. Sinal de fase na mesma região da topografia PBT _{BFEE} : c) e d) respectivas imagens de contraste de fase de PBT sobre ITO e ITO PEDOT:PSS . .	68
Figura 3.23 – Imagem dos dispositivos OPV onde é representada a área ativa do dispositivo. a) ITO PBT _{BFEE} C60 Al. b) ITO PEDOT:PSS PBT _{BFEE} C60 Al.	69
Figura 3.24 – Medidas de espectro dinâmico. Círculos abertos: IPCE do dispositivo ITO PBTBFEE C60 Al, e Linha tracejada: espectro de absorção do PBT _{BFEE} utilizado no dispositivo.....	69
Figura 3.25 - Medidas de espectro dinâmico. Quadrados abertos: IPCE do dispositivo ITO PEDOT:PSS PBT _{BFEE} C60 Al, e Linha: espectro de absorção do PEDOT:PSS PBT _{BFEE} utilizado no dispositivo.	70
Figura 3.26 - Densidade de corrente por tensão sob luz branca A.M1.5 100 mW/cm ² , para o dispositivo ITO PBT _{BFEE} C60 Al.....	70
Figura 3.27 - Densidade de corrente por tensão sob luz branca A.M1.5 100 mW/cm ² , para o dispositivo ITO PEDOT:PSS PBTBFEE C60 Al.	71
Figura 3.28 – Espectros de absorção no visível para os filmes ITO PBT eletrodepositado em meio:. (□) ACN, (Δ) aquoso e (○)BFEE	73

Figura 3.29 - Espectros de absorção visível para os filmes ITO|PEDOT:PSS|PBT eletrodepositado em meio: (□)aquoso, (Δ) ACN e (○)BFEE..... 75

Figura 3.30 – Dispositivo OPV ITO|PEDOT:PSS|PBT|C60|Al com diferentes espessura de PBT eletrodepositados em ACN (23 ±3nm e 33 ±4nm). a) curva característica J x V e b) IPCE..... 77

Figura 5.1 – (a) Dispositivo heterojunção (BHJ) doador-aceitador (D-A). No detalhe: O éxciton é gerado pela absorção de luz $h\nu$. (1) o éxciton é difundido até a interface D-A, ocorrendo a dissociação em elétron e buraco. (2) Transporte do elétron até o cátodo. (2') Transporte do buraco até o ânodo. (b) Dispositivo BHJ com ABL. 81

Figura 5.2 - (a) Curva característica J-V, AM1.5 (100 mW/cm²) para os dispositivos com ABL de PBT com espessura de 11 nm (■), 28 nm (◇), 33 nm (□) e sem ABL, controle (Δ) e (b) IPCE correspondente. 82

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – E_{pa} – Potencial de oxidação do tiofeno, 2,2'-bitiofeno e do politiofeno.	18
Tabela 2.1 – Potenciais de oxidação e tempo para eletrodeposição dos filmes de PBT nos meios orgânico, líquido iônico e aquoso. Estruturas estudadas: ITO PBT e ITO PEDOT:PSS PBT	43
Tabela 3.1 – Resultados dos dispositivos: ITO PBT _{ACN} C ₆₀ Al com camadas de PBT _{ACN} com espessura 30 ± 4 nm, e ITO PEDOT:PSS PBT _{ACN} C ₆₀ Al com camadas de PBT _{ACN} com espessura 33 ± 4 nm.	56
Tabela 3.2 – Resultados dos dispositivos OPV: ITO PBTaq C ₆₀ Al com camadas de PBT(aq) com espessura 24 ± 8 nm, e ITO PEDOT:PSS PBTaq C ₆₀ Al com camadas de PBT (aq) com espessura 21 ± 10 nm.	65
Tabela 3.3 – Resultados dos dispositivos OPV: ITO PBT C ₆₀ Al com camadas de PBT _{BFE} com espessura 39 ± 11 nm, e ITO PEDOT:PSS PBT C ₆₀ Al com camadas de PBT _{BFE} com espessura 42 ± 11 nm.	71
Tabela 3.4 – Propriedade elétrica e óptica dos dispositivos OPV: ITO PBT C ₆₀ Al, com PBT eletrodepositado em meio orgânico, aquoso e líquido iônico.	73
Tabela 3.5 – Propriedade elétrica e óptica dos dispositivos OPV: ITO PEDOT:PSS PBT C ₆₀ Al, com PBT eletrodepositado em meio orgânico, aquoso e líquido iônico.	76
Tabela 3.6 – Resultados para OPV ITO PEDOT:PSS PBT C ₆₀ Al com PBT eletrodepositado em em ACN.	77
Tabela 5.1 – Caracterização dos dispositivos OPV com diferentes camadas de PBT ITO PEDOT:PSS PBT F8T2:PCBM Ca Al.....	83

Índice de Quadros

Quadro 1 – Condutividade elétrica para condutores metálicos, semicondutores e isolantes. Faixa de condutividades dos polímeros conjugados [16].8

Quadro 2 - Materiais utilizados na pesquisa para fabricação de dispositivos OPV. .39

LISTA DE SIGLAS

ACN	- acetonitrila
AFM	- <i>atomic force microscopy</i>
AM	- <i>air mass</i>
Ag AgCl	- eletrodo de referência prata-cloreto de prata
<i>bar</i>	- unidade de pressão (1 <i>bar</i> = 0,987 <i>atm</i>)
BC	- banda de condução
BFEE	- <i>boron trifluoride diethyl-etherate</i>
BT	- 2,2'-bitiofeno
BV	- banda de valência
CE	- contra eletrodo
C ₆₀	- <i>buckminster fullerene</i>
DiNE	- Laboratório de dispositivos nanoestruturados
E	- Diferença de potencia (tensão)
E _g	- Energia de <i>gap</i>
E _{oxi}	- potencial de oxidação
ER	- eletrodo de referência
E _{red}	- potencial de redução
ET	- eletrodo de trabalho
eV	- elétron-volt
F	- faraday
FF	- <i>fill factor</i> – fator de preenchimento
FTO	- óxido de estanho dopado com flúor
HClO ₄	- ácido perclórico
HOMO	- <i>highest occupied molecular orbital</i>
IPCE	- <i>incident photon to converted electron efficiency</i>
ITO	- óxido de estanho-índio
J	- densidade de corrente
J _{sc}	- densidade de corrente de curto-circuito

LEAP	- Laboratório de Eletroquímica Aplicada e Polímeros
LUMO	- <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
Me ₄ NBF ₄	- tetrametilamônio tetrafluorborato
Bu ₄ NPF ₆	- tetrabutilamônio hexafluorofosfato
OPV	- <i>organic photovoltaic</i>
PA	- poli(acetileno)
P.A.	- padrão analítico
PAni	- poli(anilina)
PBT	- poli(bitiofeno)
PC	- polímero conjugado
PEDOT:PSS	- poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(4-estireno sulfonato)
PP	- poli(pirrol)
PPV	- poli(p-fenileno-vinileno)
PT	- poli(tiofeno)
RPM	- rotações por minuto
S/cm	- siemens por centímetro
T	- tiofeno
TO	- óxido de estanho
TW	- terawatts
V _{oc}	- tensão de circuito aberto
π	- orbital pi ligante
π*	- orbital pi antiligante
σ	- orbital ligante sigma
η	- eficiência de conversão de potência

Sumário

Objetivo Geral	1
Objetivos específicos	1
1 INTRODUÇÃO.....	2
1.1 Polímeros Conjugados (PC).....	6
1.2 Síntese eletroquímica de polímeros conjugados.....	12
1.3 Dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV).....	21
1.4 Dispositivos bicamada.....	25
1.5 Caracterização de dispositivos OPV	28
1.6 Processos de absorção.....	36
1.7 Microscopia de força atômica - AFM.....	36
1.8 Materiais utilizados.....	38
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	40
2.1 Preparação do Eletrodo de Trabalho: ITO e ITO PEDOT:PSS	40
2.2 Eletrossíntese de PBT sobre ITO e ITO PEDOT:PSS	41
2.3 Medidas de espessura	44
2.4 Medidas de absorbância	45
2.5 Análise por AFM.....	45
2.6 Montagem dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos – OPV	46
2.7 Caracterizações óptica e elétrica	47
3 RESULTADO E DISCUSSÃO	48
3.1 PBT em meio orgânico (Acetonitrila) – PBT_{ACN}	49
3.2 PBT em meio aquoso ácido ($HClO_4$) – PBT_{aq}	57
3.3 PBT em líquido iônico – PBT_{BFEE}	65
3.4 Comparação dos filmes de PBT sobre ITO.....	72
3.5 Comparação dos filmes de PBT sobre ITO PEDOT:PSS	75

4	CONCLUSÃO	78
	4.1 Trabalhos Futuros	79
5	APÊNDICE	80
	5.1 Aplicação de PBT em Anodic Buffer Layer – ABL.....	80
6	BIBLIOGRAFIA	84

OBJETIVO

A proposta deste trabalho é a eletrodeposição de filmes finos de poli(tiofeno) PT e derivados com recobrimento uniforme e homogêneo do substrato com espessura abaixo de 40 nm para aplicação em dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos – OPVs. A espessura dos filmes de PT e derivados para aplicação em OPVs mencionados na literatura é na faixa de 70 – 600 nm [1, 2].

Objetivo Geral

- Montar dispositivos OPVs multicamada, utilizando como camada fotossensível o poli(bitiofeno) - PBT sintetizado eletroquimicamente a partir do dímero 2,2'-bitiofeno, nas seguintes estruturas:

ITO|**PBT**|C₆₀|Al e

ITO|PEDOT:PSS|**PBT**|C₆₀|Al.

Objetivos específicos

- Eletrodepositar filmes de PBT, utilizando o método potenciostático (potencial fixo). Com espessura na ordem de dezenas de nanômetros sobre ITO e ITO|PEDOT:PSS utilizando diferentes meios de síntese: orgânico, aquoso e líquido iônico.
- Caracterizar a morfologia e espessura dos filmes formados.
- Caracterizar a propriedades ópticas e elétricas dos OPVs.
- Comparar os OPVs com espessuras semelhantes de PBT.

1 INTRODUÇÃO

A demanda mundial de energia é 13 TW de potência e estima-se 30 TW em 2050, aumento ocasionado principalmente pelo: crescimento econômico de países em desenvolvimento, aumento populacional e facilidade de acesso a equipamentos elétricos e eletrônicos [3].

As principais tecnologias para geração de energia elétrica no mundo eram exclusivamente à base de carvão, gás e óleo. Estas fontes são grandes poluidoras e causam danos ambientais pela emissão de CO₂. Devido à escassez dos combustíveis fósseis são consideradas não renováveis. Outra opção na geração de energia elétrica são as usinas hidrelétricas, porém causam grandes alagamentos e modificações no ecossistema nas regiões alagadas pelas represas. Atualmente a geração de energia elétrica com menor impacto ambiental utilizado mundialmente é proveniente de: biomassa, eólica, solar, geotérmica, biogás e marés.

Dentre as fontes de energia elétrica, a energia solar deve ser considerada, pois a Terra recebe diariamente uma grande quantidade de energia do Sol na forma de luz, 1 hora de irradiação solar sobre a superfície da Terra pode suprir a demanda mundial por energia elétrica durante um ano [4]. A conversão da energia solar em energia elétrica ocorre em células solares, ou dispositivos fotovoltaicos [5-7].

Brazmi em 2011 relatou que entre outras fontes de energia elétrica, a energia fotovoltaica, em 2009, teve uma taxa de crescimento anual de cerca de 40% com aplicações em regiões de países em desenvolvimento não conectadas a redes elétricas e nos países desenvolvidos com a instalação de módulos dispersos em pequena escala em telhados. A produção de energia elétrica através de células solares atuais custa em média de 10 a 20 U\$/kWh, e a principal barreira de desenvolvimento são os custos de produção e instalação quando comparadas a

outras fontes de energia elétrica (carvão, gás e óleo: custo médio de 3-6 U\$/kWh e as hidrelétricas: custo médio de 4 – 10 U\$/kWh) [7].

Um dispositivo fotovoltaico ou célula solar utiliza energia luminosa para geração de energia elétrica [8]. O primeiro registro da conversão de energia luminosa em energia elétrica foi relatado em 1839 por Becquerel, com a observação da ação da luz sobre eletrodos em contato com eletrólitos gerando energia elétrica em um circuito externo. Após quatro décadas o mesmo efeito foi observado por Adams e Day, em um dispositivo no estado sólido com camada de selênio. A primeira patente de dispositivo fotovoltaico foi depositada por Ed. Weston em 1888 (US389124 e US389125), porém a Era da energia fotovoltaica iniciou em 1954 utilizando Silício cristalino como material fotossensível [9, 10].

Os processos para produção de dispositivos fotovoltaicos baseados em silício cristalino (c-Si) consomem muita energia devido às altas temperaturas (400 a 1400° C) e alto vácuo utilizados nos diversos processos de litografia, além dos processos de crescimento, corte e polimento das placas de silício. Estes fatores somados aos procedimentos de instalação encarecem o preço final do produto, tornando os dispositivos inviáveis economicamente [8, 6].

Para tanto é relevante pesquisar e desenvolver novos materiais e tecnologias para aproveitamento da energia solar, visando redução do custo de fabricação e instalação. Outros fatores a serem observados são: aumentar a eficiência de conversão e o tempo de vida útil dos dispositivos, para torná-los economicamente viáveis, além de ambientalmente correto.

Para um material ser utilizado como camada fotossensível em um dispositivo fotovoltaico, deve possuir alto coeficiente de absorção de luz em relação ao espectro de emissão solar. A emissão espectral solar no zêniteⁱ (altura = 90°) pode ser representada conforme a Figura 1.1, em que a luz que chega ao nível do mar é inferior a do topo da atmosfera devido a absorções de moléculas presentes (área sombreada), podendo ocorrer também retroespalhamento por aerossóis e nuvens (área não sombreada) [11].

ⁱ Zênite: Ponto mais alto do céu, lugar geométrico acima do observador.

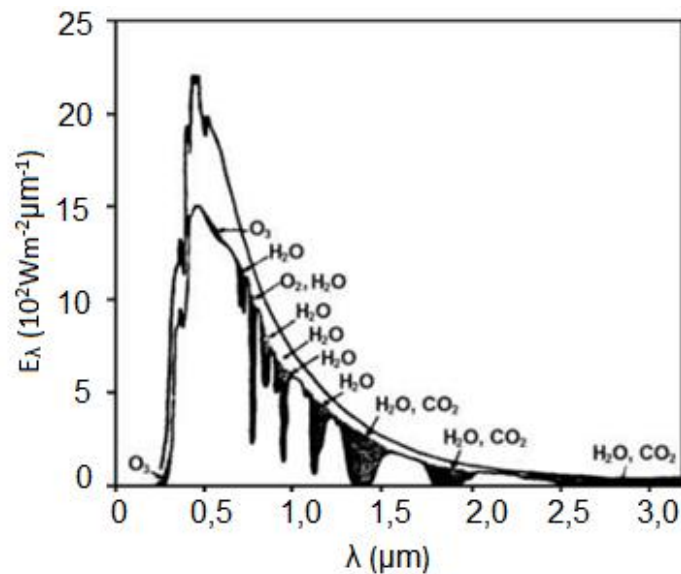


Figura 1.1 - Espectro de emissão solar, sol no zênite. Curva superior: no topo da atmosfera. Curva inferior: ao nível do mar; área sombreada: perdas por absorção média das moléculas presentes na atmosfera e área não sombreada: perdas por retroespalhamento e aerossóis.

A intensidade de luz que chega a superfície da terra depende da distância que a luz percorre na atmosfera ou a massa de ar atmosférico – AM (*air mass*). Conforme a Figura 1.2, o AM0 corresponde à emissão solar que chega ao topo da atmosfera, AM1.0 é a luz que chega a superfície terrestre quando o sol está no zênite e AM1.5 é a luz que chega a terra após atravessar 1.5 atmosferas ocasionadas pela rotação da Terra em relação ao sol.

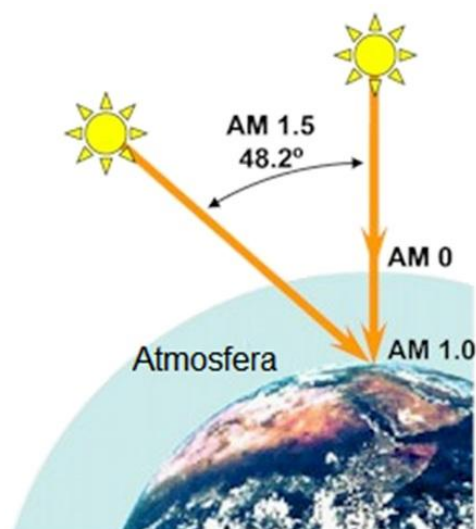


Figura 1.2 – Intensidade de luz solar percorre na atmosfera. AM 0: topo da atmosfera. AM1.0: após atravessar 1 atmosfera. AM1.5: após atravessar 1,5 atmosferas. (<http://www.eyesolarlux.com/Solar-simulation-energy.htm>)

Necessariamente a intensidade de luz decresce na ordem $AM0 > AM1.0 > AM1.5$. Estes valores podem ser obtidos em laboratório com a utilização de uma fonte luminosa apropriada e a utilização de filtros que simulam as absorções causadas pela atmosfera.

Os Polímeros Conjugados (PCs) são uma opção para redução do custo de produção e instalação de células solares denominadas de dispositivo fotovoltaicos orgânicos – OPV (*organic photovoltaic*), caracterizados por possuírem uma ou mais camadas fotossensíveis compostas por material orgânico, polímeros ou filmes poliméricos entre dois eletrodos com diferentes funções trabalho [4]. Os OPVs apresentam flexibilidade mecânica e possibilidade de incorporação a materiais preexistentes, como: coberturas, telhados e janelas.

Os PCs podem ser dispersos e aplicados diretamente sobre os eletrodos, ou podem ser sintetizados eletroquimicamente diretamente sobre os eletrodos.

Na seção 1.1 serão apresentadas as principais características químicas dos PCs.

1.1 Polímeros Conjugados (PC)

Um polímero pode ser obtido da reação entre moléculas menores chamadas de monômeros formando longas cadeias. As propriedades físico-químicas dos polímeros dependem de vários fatores, tais como: natureza do monômero, configuração das ligações entre monômeros, interação entre as cadeias poliméricas e presença de aditivos e impurezas [12].

Os polímeros sintéticos, ou somente polímeros, são utilizados em grande escala no setor industrial, sendo caracterizados por serem bons isolantes térmicos e elétricos, possuírem elevada resistência mecânica, alta estabilidade química, versatilidade e relativamente de fácil produção. Estes materiais tiveram um grande impacto na sociedade, e progressivamente tornaram-se indispensáveis, criando um forte vínculo entre a Química e a Engenharia de Materiais.

Devido aos polímeros serem tradicionalmente isolantes elétricos, a descoberta de um polímero intrinsecamente condutor no final da década de 70, chamou a atenção da comunidade científica. A descoberta teve início em 1976 no Instituto de Tecnologia de Tóquio, onde na equipe liderada por Hideki Shirakawa foi obtido um filme de poliacetileno com brilho metálico. Em 1977, na Universidade da Pensilvânia, MacDiarmid e Heeger verificaram um aumento em várias ordens de grandezas na condutividade do filme produzido por Shirakawa, quando exposto ao vapor de iodo, processo denominado de dopagem em analogia aos semicondutores inorgânicos [13]. Esta descoberta rendeu o Nobel de química ao grupo em 2000 [14].

Os PC's atraíram a atenção de vários pesquisadores para entender as propriedades deste novo material, porém somente a partir 1990 houve um aumento pelo interesse na aplicação tecnológica em diversos dispositivos, como por exemplo: células solares, transistores de efeito de campo, o-LED (*organic light-emitting diode*), memórias e sensores [15].

Na Figura 1.3 está representada a estrutura dos polímeros conjugados mais estudados. A principal característica química destes materiais é a presença de

ligações duplas conjugadas (i.e. ligações π^{ii} alternadas) entre carbonos na cadeia polimérica.

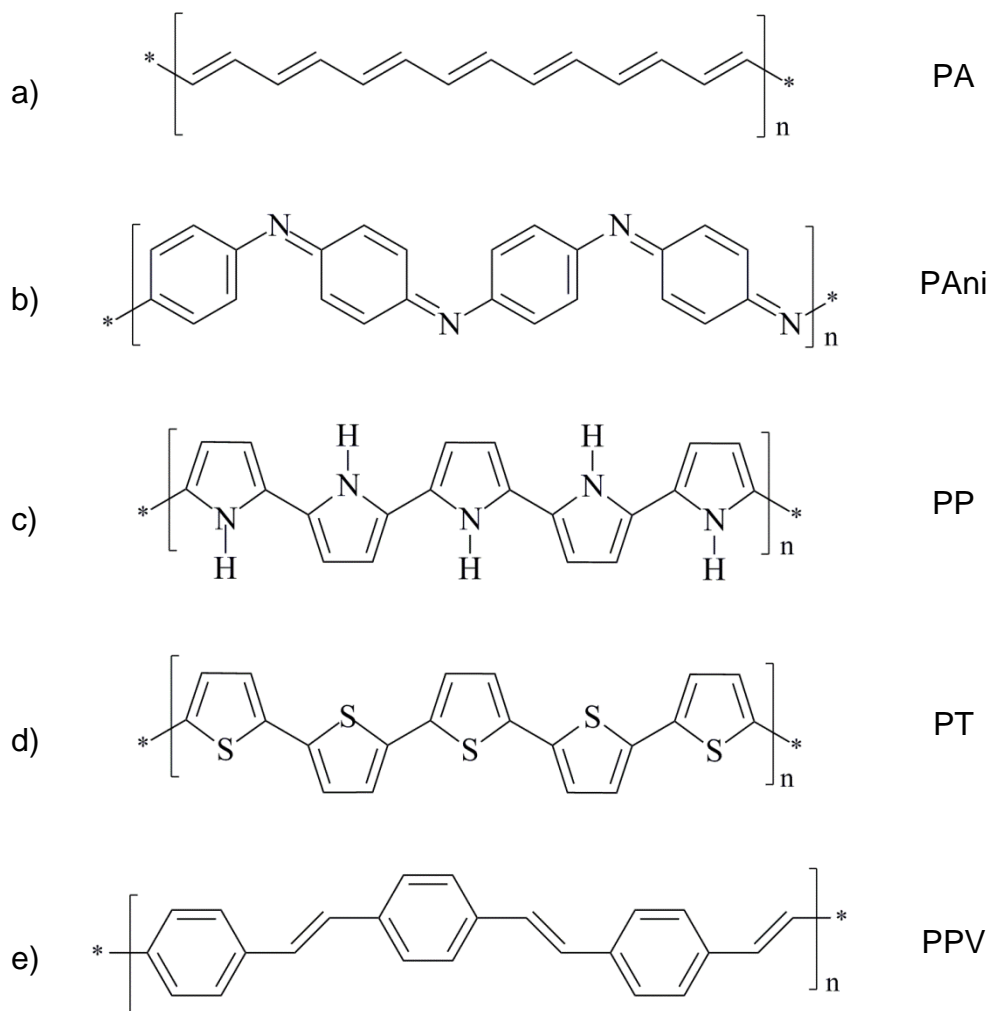


Figura 1.3 - Estrutura de polímeros conjugados: (a) poliacetileno – PA, (b) poli(anilina) – PAni, (c) poli(pirrol) – PP, (d) poli(tiofeno) – PT, e (e) poli(p-fenileno-vinileno) – PPV. A representação do polímero foi ampliada para ressaltar a alternância das ligações duplas ao longo da cadeia polimérica.

No Quadro 1 são comparadas as condutividades em *siemens* por centímetro - S/cm, de diversos materiais condutores e semicondutores. No detalhe a faixa de condutividade que abrange os polímeros conjugados.

ⁱⁱ Letra grega “*pi*”.

Quadro 1 – Condutividade elétrica para condutores metálicos, semicondutores e isolantes. Faixa de condutividades dos polímeros conjugados [16].

	Condutividade (S/cm)	Material
Condutor Metálico	10^6	Cobre
		Ferro
	10^4	Grafite
		Bismuto
Semicondutor	10^2	
	10^0	Índio/antimônio
	10^{-2}	Gálio/Arsênico
		Germânio
	10^{-4}	
	10^{-6}	Silício
	10^{-8}	



Na eletrônica orgânica, o carbono é o átomo responsável pela formação da estrutura das cadeias dos PCs, e os dispositivos que utilizam PCs são denominados dispositivos orgânicos.

As ligações formadas entre os átomos de carbono podem ser explicadas pela configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^2$, em que os elétrons $1s$ são denominados “elétrons de caroço”, os elétrons $2s$ e $2p$ são denominados de “elétrons de valência” sendo os elétrons que participam das ligações químicas.

A hibridização sp^2 representada na Figura 1.4 (a), é a mais comum nos PCs, ocasionado pela combinação entre os orbitais $2s$, $2p_x$ e o $2p_y$, originando 3 orbitais sp^2 capaz de realizar 3 ligações sigma – σ . O átomo sp^2 possui geometria triângulo planar, sendo que o orbital p_z puro (i.e. que não sofreu hibridização) permanece perpendicular ao plano dos orbitais sp^2 .

Na Figura 1.4 (b) é ilustrada a aproximação de dois átomos sp^2 , gerando a sobreposição frontal σ dos orbitais sp^2 e a sobreposição lateral ($\pi - \pi$) dos orbitais p_z .

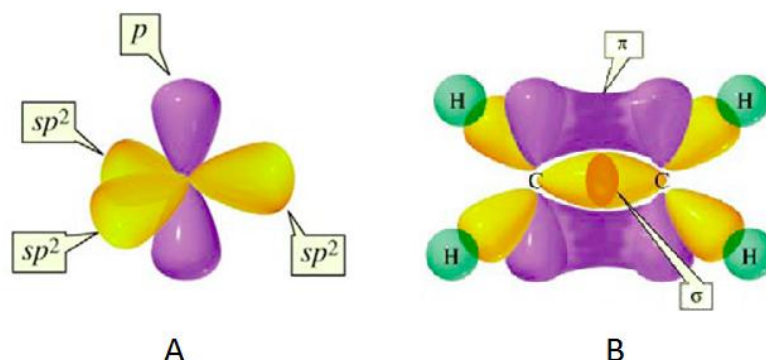


Figura 1.4 - (a) Representação dos orbitais sp^2 e o orbital p_z perpendicular ao plano dos orbitais sp^2 .

(b) Exemplo das ligações com simetria π e σ na molécula de eteno. Fonte:

<http://www.introorganicchemistry.com/basic.html>.

A combinação de funções de onda dos orbitais pode ser construtiva (ligante) ou destrutiva (antiligante – representada pelo símbolo “*”). No estado fundamental 2 elétrons ocupam o orbital ligante e o antiligante permanece vazio.

A Figura 1.5 mostra o diagrama de energia de um orbital molecular de uma ligação dupla entre dois carbonos sp^2 , onde é evidenciada a menor diferença energética entre os orbitais π e π^* comparada à diferença entre σ e σ^* , atribuindo as ligações π menor força de ligação comparada com a ligação σ .

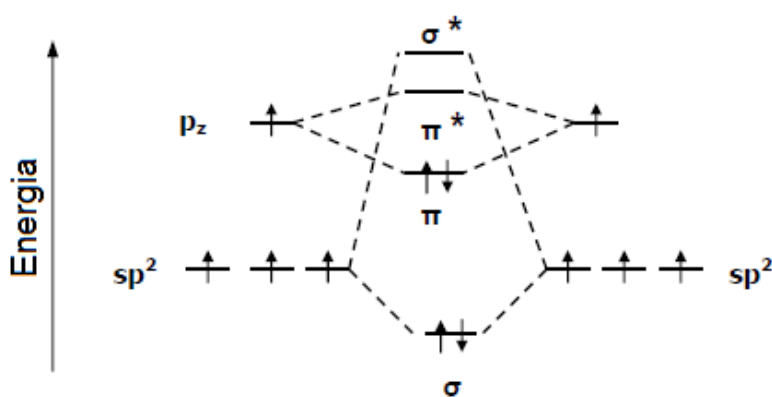


Figura 1.5 - Diagrama de níveis de energia para uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. A diferença entre o orbital ligante e antiligante (*) é menor entre os orbitais π quando comparado ao σ .

O benzeno é um exemplo de uma molécula na qual todos os carbonos são sp^2 , representado na Figura 1.6(a), possui 6 ligações σ e 3 ligações π entre carbonos. Os elétrons das ligações σ encontram-se localizados entre dois carbonos e os elétrons π encontram-se deslocalizados no anel. A interação entre os orbitais π geram uma distribuição eletrônica de estados similar à estrutura de bandas, em que

o orbital molecular ocupado de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO) é relacionado com o estado π ligante, o orbital molecular desocupado de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – LUMO) está relacionado ao π^* .

Na representação da Figura 1.6 (b) o PPV pode ser considerado um sistema infinito, as sobreposições de orbitais p_z geram uma total deslocalização do elétron na cadeia carbônica gerando um estado quase contínuo de energia.

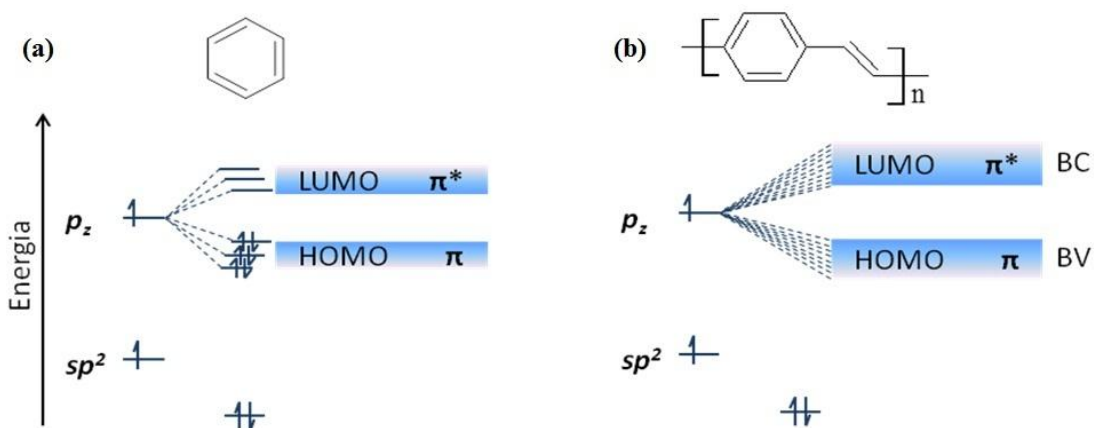


Figura 1.6 - Diagramas de energia (a) na molécula de benzeno, a interação entre os orbitais π assemelha-se a estrutura de bandas: HOMO orbital molecular ocupado de maior energia e LUMO orbital molecular desocupado de menor energia. (b) no polímero idealizado do poli(fenileno-vinileno), os orbitais π formam a banda de valência – BV e os orbitais π^* foram a banda de condução – BC .

A banda proibida (energia de gap - E_g) de um polímero conjugado pode ser definida como a diferença energética entre HOMO e o LUMO. Em sólidos semicondutores é a diferença entre o máximo de energia da banda de valência – BV e o mínimo da banda de condução – BC.

Os semicondutores orgânicos que apresentam E_g entre 1,5 e 3,5 eV [17, 9], podem ser utilizados em dispositivos OPV, esta faixa de energia corresponde ao máximo de energia da emissão solar (i.e. 800 a 350 nm, respectivamente) relacionado pela equação:

$$E \text{ (eV)} = \frac{h c}{\lambda \text{ (nm)}} \quad \text{(Equação 1)}$$

onde E é a energia em elétron-volts (eV), h é a constante de plank ($4,13566743 \times 10^{-15}$ eV.s), c é a velocidade da luz no vácuo (299.792.458 m/s) e λ é o comprimento de onda em nanômetros. O produto hc pode ser aproximado para o valor de 1240 para conversão de energia (eV) em comprimento de onda (nm).

A Teoria de Bandas contínuas é utilizada na eletrônica orgânica como aproximação em que as cadeias poliméricas são idealizadas, sendo desconsiderados seus defeitos conformacionais. Diferente dos sistemas inorgânicos, que são periódicos e contínuos, os polímeros podem apresentar diferentes comprimentos de conjugação e regiões com diferentes organizações (amorfas e cristalinas).

Em um sistema polimérico real, as cadeias apresentam comprimentos de diferentes e comprimentos de conjugação efetiva variável. Nos PCs poderão ocorrer diferentes comprimentos de conjugações de ligações π , gerando uma distribuição da E_g que pode ser exemplificado conforme a Figura 1.7(a), em que é representada uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação associada em (b) a respectiva E_g .

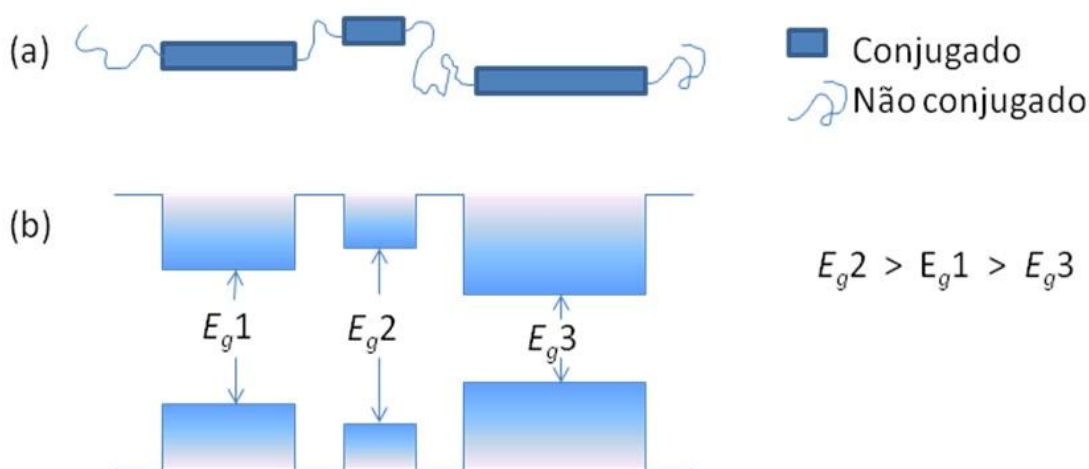


Figura 1.7 - (a) Representação esquemática de uma cadeia polimérica com diferentes comprimentos de conjugação e (b) respectiva distribuição de energias de banda proibida.

Quanto maior o comprimento de conjugação, maior será a proximidade dos níveis de energia e menor será a E_g . Reciprocamente, menor comprimento de conjugação, maior afastamento entre os níveis energéticos e maiores valores de E_g [18].

Filmes poliméricos com maiores conjugações efetivas, ou seja: menor E_g , são preferidos para utilizar em dispositivos OPV, pois aproveitarão os comprimentos de onda menores da emissão solar para gerar fotocorrente.

1.2 Síntese eletroquímica de polímeros conjugados

A síntese eletroquímica de polímeros apresenta várias vantagens para produção de filmes, se comparado com os métodos químicos, tais como: deposição do filme diretamente sobre o substrato a partir de monômeros e oligômeros, reprodutibilidade e fácil controle da espessura, fácil incorporação de dopantes, controle da oxidação do polímero, capacidade de formar copolímeros, deposição em série para a produção de heterocamadas e a ausência de catalisadores [19].

A eletrossíntese é realizada numa célula eletroquímica de três eletrodos, conectados a um potenciostato, imersos num eletrólito (meio de síntese). Na Figura 1.8 é representada em (a) o diagrama elétrico simplificado de uma célula eletroquímica conectada a uma fonte de energia (potenciostato) e em (b) a célula eletroquímica de um compartimento e três eletrodos, e ao lado a geometria da célula.

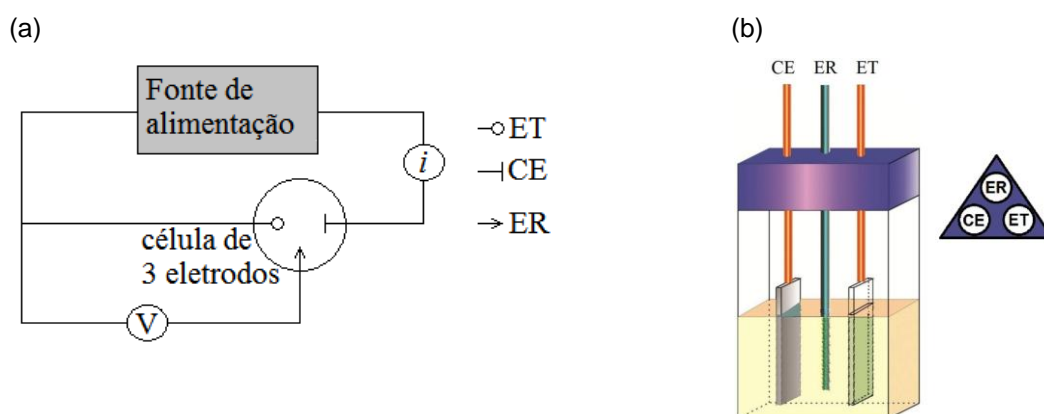


Figura 1.8 – (a) Representação simplificada de um potenciostato. (b) Ilustração de uma célula eletroquímica de um compartimento utilizada para síntese de filmes . ET: eletrodo de trabalho, CE: contra eletrodo e ER: eletrodo de referência; no detalhe à direita é representada a disposição geométrica dos eletrodos.

No eletrodo de trabalho (ET) ocorre a reação de interesse (onde o filme é depositado), o eletrodo de referência (ER) é utilizado como referência dos potenciais medidos ou observados e o contra eletrodo (CE) completa o circuito elétrico, permitindo a corrente elétrica entre o ET e o CE.

Os fenômenos químicos e elétricos que ocorrem entre um condutor elétrico (eletrodo) e um condutor iônico (eletrólito) são estudados na eletroquímica. Na síntese eletroquímica de polímeros conjugados, os eletrodos, em geral, podem ser materiais condutores (Pt, Au, Ag, entre outros) ou semicondutores (grafite, óxido de estanho-índio – ITO, óxido de estanho dopado com flúor – FTO, entre outros).

A solução deve possuir baixa resistência elétrica, e é constituída pelo solvente e o eletrólito suporte [20]. O eletrólito suporte deve ser solúvel no solvente escolhido para aumentar a condutividade iônica na solução e o monômero ser solúvel ou disperso (emulsão). O polímero formado deve ser insolúvel no meio de síntese para formar o filme sobre o ET.

É importante que o solvente e o eletrólito suporte não apresentem atividade eletroquímica (oxidação ou redução) nos potenciais de síntese [21]. O Potencial de Oxidação (E_{oxi}) de uma substância pode ser definido como o potencial em que o elétron da espécie em estudo é transferido para o eletrodo, e o Potencial de Redução (E_{red}) é o potencial no qual elétrons do eletrodo são transferidos para a espécie em interesse na solução. A quantidade de elétrons que passa pelo circuito externo pode ser associada à carga Q . Pela Lei de Faraday, a carga é medida em coulombs (C) e equivale a $6,24 \times 10^{18}$ elétrons. A quantidade de produto gerado nas reações que envolvem n elétrons por mol pode ser calculada pela relação: $n \times 96.485,4$ C para cada mol de produto. A corrente i que flui pelo circuito externo é medida em ampere (A) e equivale a 1 coulomb por segundo (C/s) [20].

A carga total de oxidação ou redução pode ser calculada pela Equação 1:

$$Q = \int_0^t i \, dt \quad (\text{Equação 2})$$

onde Q = carga em coulombs (C), i = corrente em amperes (A) e t = tempo em segundos (s) [21].

Os processos eletroquímicos que envolvem transferência de elétron são chamados de processos faradáicos, os demais processos que não envolvem transferência de elétron entre o eletrodo e a solução são denominados de processos

não-faradáicos, como: efeito capacitivo, adsorção e desorção. Em processos quantitativos, as cargas não-faradáicas devem ser consideradas [20].

Os principais métodos eletroquímicos de eletrodeposição de polímeros conjugados podem ser: galvanostático, potenciostático ou potenciodinâmico.

Na técnica galvanostática (corrente controlada), o potencial entre o ET e o ER é variado pelo potenciostato para manter a corrente predefinida constante entre o ET e o CE. É possível obter o polímero na forma oxidada (dopada ou condutora) ou reduzida (não dopada ou semicondutor), variando o potencial do eletrodo de trabalho entre o E_{oxi} e E_{red} do polímero em estudo. A espessura do PBT pode ser controlada pelo tempo de deposição [22, 23]

Na eletrossíntese potenciostática anódica, o potencial é fixado em um valor que ocorre a oxidação do monômero, e pode-se monitorar a Q_{oxi} ou o tempo de deposição. A deposição do filme depende sensivelmente do valor do potencial aplicado [24].

Outro método utilizado em eletrossíntese é a potenciodinâmica em que o potencial do ET é variado, entre dois valores extremos, a uma taxa de variação fixa do potencial durante certo tempo. A resposta é corrente *versus* potencial. Esta técnica pode ser utilizada para fornecer informações sobre o E_{oxi} e E_{red} de materiais, consequentemente o E_{oxi} no qual são formados os cátions iniciadores para crescimento do polímero [25].

1.2.1 Síntese eletroquímica de Politiofeno e derivados

Desde o seu primeiro relato em 1982 [26-28], a síntese eletroquímica do politiofeno e derivados tem se destacado, devido à praticidade da obtenção dos filmes de polímeros condutores, no estado reduzido ou oxidado. Destes estudos concluiu-se que a formação de filmes de PT é dependente das condições de eletrodeposição, tais como: concentração do monômero e do eletrólito suporte, do solvente, da temperatura, da presença de impurezas, do material do eletrodo de trabalho e sua geometria e dos métodos eletroquímicos (das condições elétricas utilizadas nas eletrossínteses) [29-32].

O PT pode ser eletrodepositado diretamente sobre o ET, na forma de filmes altamente aderidos ao substrato, a partir do monômero ou oligômeros, utilizado

solventes orgânicos, como por exemplo: acetonitrila (ACN) [2] e carbonato de propileno [33].

Na Figura 1.9 é representado o modelo estrutural de dois monômeros: a) tiofeno (T) e b) bitiofeno (BT), com a representação da numeração considerada para nomenclatura. Os átomos de carbono também podem ser localizados no ciclo pelas letras gregas (α , β) a partir do átomo de enxofre, ou seja: na Figura 1.9 b) α,α' -BT ou 2,2'-BT.

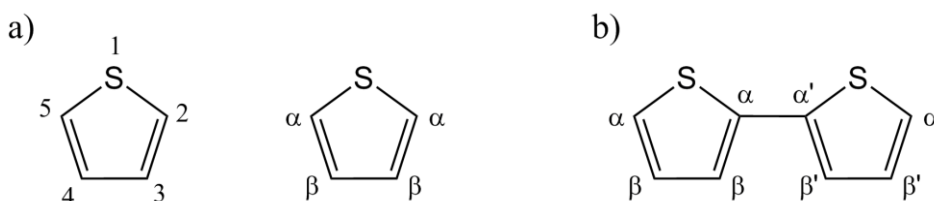


Figura 1.9 – Representação da molécula (a) tiofeno e (b) α,α' -bitiofeno ou 2,2'-bitiofeno, e respectivas identificações dos átomos no anel.

O PT e seus derivados destacam-se na classe dos polímeros conjugados pela estabilidade térmica, atmosférica e a umidade. Podem ser aplicados em vários dispositivos eletrônicos, tais como: dispositivos ópticos, transistores, janelas inteligentes (eletrocromicos), fotorresistores, revestimento antiestático, diversos sensores, baterias, narizes e músculos artificiais, blindagem eletrostática, fotovoltaicos, materiais absorventes de micro-ondas, memórias, moduladores ópticos, válvulas eletrônicas e interconexões de polímeros condutores [34, 15, 35, 36, 2, 37-41].

O PT é praticamente insolúvel e infusível (ou seja; degrada termicamente antes de atingir a fusão). A insolubilidade do PT inviabiliza a produção de filmes a partir da dispersão do polímero. Para melhorar a solubilidade do PT, agrupamentos alquil são inseridos nos monômeros, sendo mais estudo o poli(3-hexil-tiofeno) P3HT, o qual apresenta um agrupamento hexil na posição 3 do tiofeno.

Uma opção para obtenção de filmes de PT é a deposição eletroquímica, obtendo os filmes diretamente sobre um substrato condutor a partir do monômero. Basicamente a eletrossíntese de PT sobre o eletrodo ocorre pela formação eletroquímica do cátion radical, nucleação e crescimento do polímero via nucleação.

O crescimento do polímero inicia após a aplicação do potencial de oxidação do monômero. A oxidação do monômero de tiofeno (e derivados liberam 2 elétrons (considerando um mol de monômero, serão 2 faraday por mol do monômero -

F/mol). A estequiometria eletroquímica depende do meio de síntese e varia de 2,2 a 2,6 F/mol. Este aumento na carga de oxidação de 0,2 a 0,6 F/mol ocorre pelo fato da oxidação do polímero ocorrer simultaneamente durante a eletrodeposição, uma vez que o potencial de eletrossíntese é superior ao potencial de oxidação do polímero, assim são necessárias Q_{oxi} adicionais (0,2 a 0,6 F/mol) para a oxidação parcial e reversível do polímero, estas cargas positivas são estabilizadas pela inserção de ânions no filme polimérico, que nesta condição apresenta-se condutor elétrico [32].

Para obter o filme polimérico na forma semicondutora, após a eletrossíntese, é necessário aplicar um potencial de desdopagem, para retirar os ânions incorporados ao filme e reestabelecer o sistema conjugado.

O mecanismo de crescimento do polímero durante a eletrossíntese não é completamente elucidado, porém é evidenciado [32], conforme a Figura 1.10.

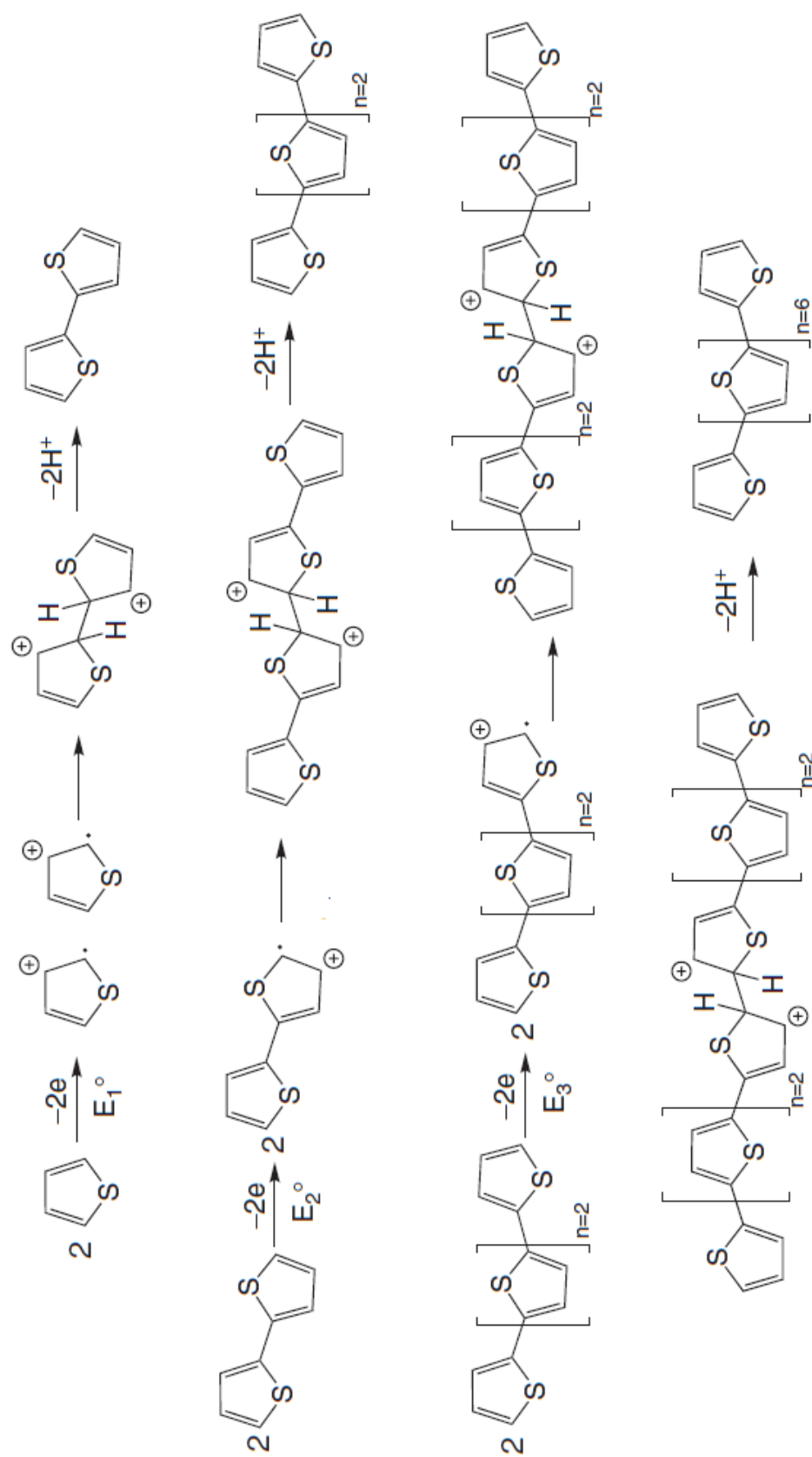


Figura 1.10 - Mecanismo provável por formação de oligômeros na solução próximo ao eletrodo para a síntese do Politiofeno. E^0 = potencial de oxidação. $E_1^0 > E_2^0 > E_3^0$ [32].

Na Figura 1.10, o crescimento do polímero ocorre pela a formação de oligômeros (polímeros de baixa massa molecular) solúveis entre 4 e 8 merosⁱⁱⁱ próximo a superfície do eletrodo e posteriores reações de polimerização podem precipitar o polímeros sobre o eletrodo, neste processo uma fração dos oligômeros podem permanecer em solução.

Conforme a Figura 1.10, é representado o crescimento até um oligômero de oito meros, em que E_1^0 , E_2^0 e E_3^0 representam o potencial padrão de oxidação das respectivas moléculas, na seguinte ordem: $E_1^0 > E_2^0 > E_3^0$. A redução do potencial de oxidação com o aumento de número de meros pode ser explicada pelo aumento do sistema conjugado que estabiliza o cátion radical (cátion representado pelo sinal “+” e o radical pelo “•”), favorecendo sua formação. Como consequência a reatividade dos cátions radicais diminui com o aumento da cadeia polimérica.

Ainda na Figura 1.10, o mecanismo de crescimento pode ser explicado da seguinte maneira: dois monômeros de tiofeno sofrem oxidação (E_1) com a formação de dois cátions radicais. Os cátions radicais podem combinar-se, seguido de uma desprotonação que regenera a dupla ligação, formando o dímero de tiofeno. O dímero pode sofrer oxidação (E_2), formando novos cátions radicais que podem se combinar e seguido de desprotonação, formando o oligômero com quatro meros de tiofeno. O esquema representa até a formação de um oligômero de oito meros.

Na Tabela 1.1 são apresentados os potenciais de oxidação do monômero (T), do dímero (BT) e do PT.

Tabela 1.1 – E_{pa} – Potencial de oxidação do tiofeno, 2,2'-bitiofeno e do politiofeno.

Monômero	E_{pa} (V)
Tiofeno	2,06
2, 2'-bitiofeno	1,32
Politiofeno	0,70

Para iniciar a polimerização do tiofeno, é necessário aplicar um potencial de aproximadamente 2,0 V, este valor é maior que a oxidação do polímero ($E_{PT} = +0,70$ V), podendo ocasionar processos irreversíveis na cadeia (degradação do

ⁱⁱⁱ Cada unidade repetitiva em um polímero.

polímero, sobreoxidação), reações paralelas e ligações cruzadas no polímero e a redução do comprimento de conjugação efetiva nos polímeros [19].

Contudo, Valaski *et al*, eletrodepositaram PT sobre FTO aplicando um potencial de + 3,0 V x Ag em Me_4NBF_4 0,02 mol/L em ACN e 0,1 mol/L de tiofeno, nestas condições o polímero eletrodepositado apresentou reversibilidade eletroquímica, indicando que PT não sofreu sobreoxidação. Os filmes estudados apresentaram espessuras entre 180 e 550 nm. Dispositivos OPVs com filmes com espessura nesta ordem de grandeza apresentam baixa eficiência fotovoltaica e serão discutidos nas próximas seções.

Uma opção para obtenção dos filmes finos de PT com recobrimento uniforme do substrato é a utilização de oligômeros, de acordo com [25, 32], pois apresentam menor potencial de oxidação.

Valores de potencial de oxidação menores para oligômeros de tiofeno foram relatadas por Min *et al*, que eletrodepositaram potenciodinamicamente filmes de PT sobre ouro, a partir dos monômeros tiofeno(T), 2,2'-bitiofeno (BT) e 2,2':5'-2''-tertiofeno (TT) em carbonato de propileno utilizando LiClO_4 como eletrólito suporte. Nestas condições, os potenciais de oxidação obtidos foram: +1,5, +1,0 e +0,8 V (vs Ag|AgCl) para T, BT, TT respectivamente. A redução do potencial de oxidação foi justificada pela deslocalização de elétrons π nos oligômeros aumentando a estabilidade do cátion radical gerado durante a síntese, favorecendo sua formação [25].

Fikus *et al*, depositaram potenciostaticamente PBT a partir da solução de BT 0,05 mol/L em acetonitrila e 0,1 mol/L de LiClO_4 . Os filmes foram estimados em 70 nm de espessura e analisados por SEM (*Scanning Electron Microscope*) com feixe de baixa energia, sendo que nestas condições o PBT recobriu o eletrodo, com grãos entre 100 – 200 nm [1].

A técnica galvanostática foi utilizada por DiCarmine e Semenikhin, em que o PBT foi depositado sobre ITO a partir de uma solução de BT 5 mmol.L⁻¹ e acetonitrila contendo o eletrólito suporte Bu_4NPF_6 0,1 mol.L⁻¹, aplicando 1 mA.cm⁻² por 50 s obtendo filmes com espessura de 80 nm. Antes da eletropolimerização do BT foi depositado pela mesma técnica uma camada de PEDOT:PSS (15 nm) [42].

A eletrodeposição do polímero também pode ocorrer também em meio aquoso [43, 31, 44], mas devido à insolubilidade do monômero neste meio,

geralmente são utilizados surfactantes ou tensoativos para estabilizar a emulsão formada.

Os solventes orgânicos e a água possuem baixa condutividade iônica, sendo necessária a utilização de eletrólitos suporte, os mais citados na literatura são: perclorato de lítio (LiClO_4), tetrametilamônio de tetrafluorbotato (Me_4NBF_4), tetrabutylamônio tetrafluorborato (Bu_4NBF_4), tetrametilamônio hexafluorofosfato (Me_4NPF_6); no caso de soluções aquosas é comum a utilização de soluções ácidas.

A eletrossíntese em meio aquoso possui várias facilidades para aplicação industrial, como a redução de impactos ambientais, redução de custos na produção e no tratamento de resíduos. Os PTs não são eletrodepositados em meio aquoso devido à insolubilidade dos monômeros e o potencial de oxidação da água ser menor do que o tiofeno. Outro fato importante de ressaltar é a alta reatividade do cátion radical gerado na oxidação eletroquímica com as moléculas de água.

Filmes de politiofeno foram obtidos a partir de soluções ácidas ou meios micelares [45]. Bazzoui *et al* eletrodepositaram filmes homogêneos de politiofeno a partir do tiofeno em solução aquosa com HClO_4 5 mol/L, observando um aumento da solubilidade do tiofeno neste meio somado à redução do potencial de oxidação do tiofeno pela formação de complexos π [43].

O PT pode ser obtido a partir de emulsões, uma emulsão é considerada um meio heterogêneo com uma das fases na forma de gotículas dispersas na outra fase. Em geral, as emulsões são termodinamicamente instáveis, as gotículas tendem a se unir para reduzir a superfície de contato entre as fases imiscíveis, porém podem ser estabilizadas utilizando moléculas que possuem caráter hidrofílico e hidrofóbico denominadas de surfactantes, que evitam a aproximação entre as gotículas, evitando a coalescência da emulsão e a separação das fases [46, 31].

O tamanho das gotículas e a estabilidade da emulsão de querosene em água foi estudada por Abismael *et al*, neste trabalho foram comparadas as emulsões obtidas por agitação mecânica e por agitação por ultrassom, no qual as emulsões sonificadas apresentaram menor distribuição do tamanho das gotículas, menor polidispersão e maior estabilidade [46].

Assim, emulsões metaestáveis podem ser obtidas com o fornecimento de energia, a agitação por ultrassom fornece esta energia, na qual as gotículas são quebradas em gotículas menores que as obtidas com agitação mecânica. As

emulsões metaestáveis podem ocorrer em condições bem determinadas de concentração dos componentes.

A eletrossíntese também pode ocorrer em líquidos iônicos. Um líquido iônico pode ser considerado um eletrólito líquido à temperatura ambiente. Um dos líquidos iônicos citados na literatura para síntese de PT e seus derivados é o BFEE (dietileterato de trifluoreto de boro) [47]. Shi *et al*, eletrodepositaram PT em BFEE, filmes com espessura de 0,010 mm foram eletrossintetizados com potencial de +1,3 V (*versus* Ag|AgCl) utilizando aço como eletrodo de trabalho e contra eletrodo [48]. Zhang *et al* eletrodepositaram PBT em BFEE pela técnica potenciodinâmica, com a concentração de BT entre 0,02-0,05 mol/L, o potencial de oxidação neste meio iniciou em 0,68 V com pico em 1,1 V (*versus* Ag|AgCl) [49].

1.3 Dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV)

O princípio de funcionamento de um dispositivo OPV consiste na interação entre fótons e o material da camada ativa. A absorção dos fótons com energia igual ou maior que a energia de banda proibida E_g do polímero, implica na excitação de elétrons da banda de valência (HOMO) para a banda de condução (LUMO) do material fotossensível, gerando um par elétron/buraco, denominado *éxciton*, ligado fortemente com uma energia, em geral, de 0,4 eV (em semicondutores inorgânicos este valor é na ordem de meV). Para geração da fotocorrente, os *éxcitons* devem ser dissociados em portadores de carga e transportados aos eletrodos.

A geração de fotocorrente em um dispositivo OPV pode ser resumida conforme representada na Figura 1.11: pela absorção do fóton, geração e difusão do *éxciton*, separação em portadores de carga, transporte e coleta das cargas nos eletrodos.

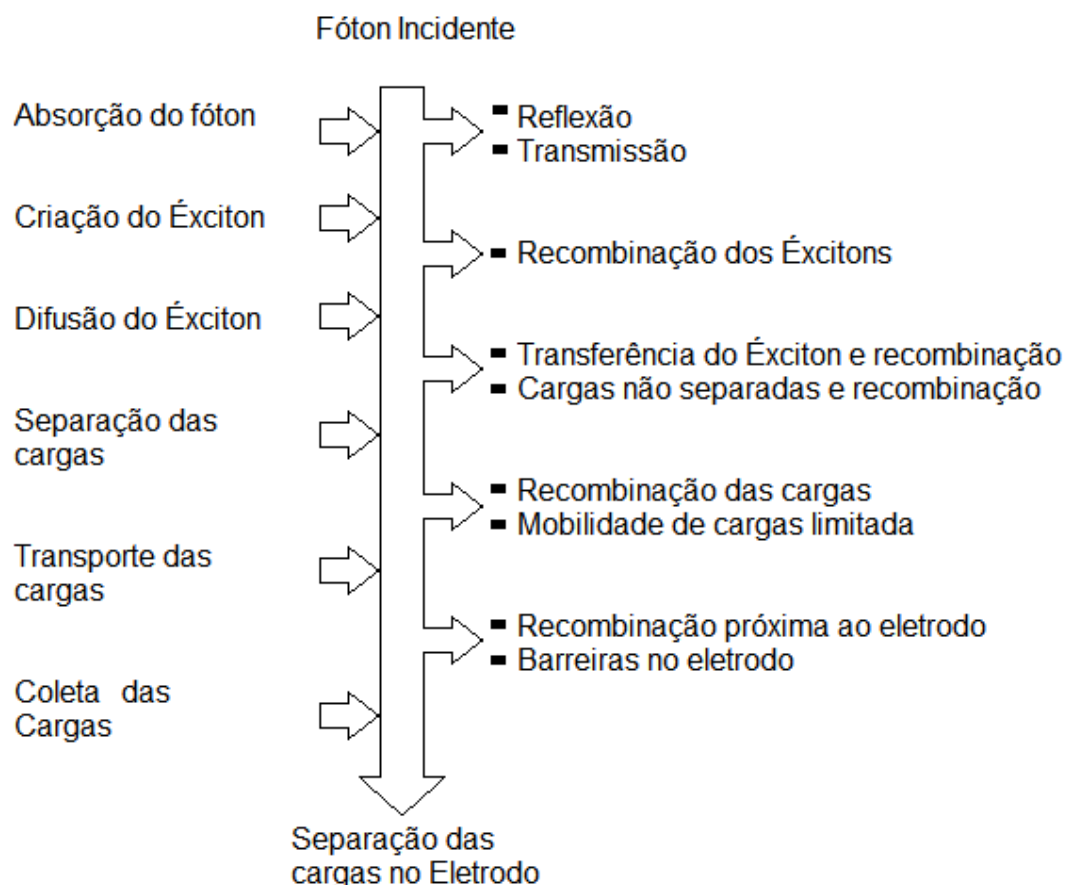


Figura 1.11 – Mecanismos de geração (esquerda) e perdas (direita) na conversão de fotocorrente.

Ainda na Figura 1.11 os processos representados na esquerda representam os processos que contribuem para a geração da fotocorrente, enquanto os da direita representam os processos que reduzem a eficiência de conversão de potência luminosa em potência elétrica.

Após ser gerado, o éxciton pode difundir no material até o local de dissociação, o comprimento de difusão do éxciton para materiais semicondutores orgânicos é estimado em 10 nm. A dissociação do *éxciton* ocorre na interface entre o semiconductor orgânico e o eletrodo metálico, em impurezas ou na interface entre materiais com diferentes eletroafinidades e energias de ionização, denominados de materiais aceptadores e doadores de elétrons, respectivamente. Após a separação das cargas, os elétrons e os buracos devem ser transportadas pelo material até os eletrodos [50].

A coleta dos elétrons ocorre em materiais com baixa função trabalho (Al, Ca, entre outros). A coleta dos buracos ocorre no eletrodo com maior função trabalho (ITO, FTO, TO, entre outros).

Os filmes de polímeros conjugados obtidos por eletrodeposição podem ser utilizados como camada fotossensível (camada ativa) em dispositivos fotovoltaicos.

A estrutura mais simples dos dispositivos OPV é representada na Figura 1.12 é denominado dispositivo monocamada, caracterizado por uma camada ativa entre dois eletrodos com diferentes função trabalho.

Os eletrodos utilizados, em geral são: um eletrodo condutor transparente que permite a entrada de luz no dispositivo, sendo os mais utilizados ITO, FTO, TO (*Tin Oxide*) sobre vidro e também ITO sobre PET [*Poly(ethylene terephthalate)*]; a camada ativa e outro eletrodo, em geral Al (Ca, Au e Mg também são utilizados).

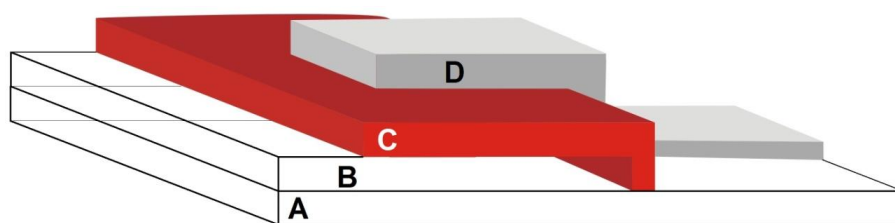


Figura 1.12 - Estrutura geral de um dispositivo fotovoltaico orgânico. (A) Substrato transparente. (B) Camada Condutora com alta transmitância, ITO, FTO ou TO. (C) camada ativa. (D) eletrodo metálico.

Na Figura 1.13, é representado o diagrama de energia de um dispositivo monocamada e o princípio de funcionamento: fótons com energia igual ou maior que a E_g do polímero, promovem elétrons do HOMO para o LUMO, o éxciton é representado pelos sinais “+” (buraco) e “-” (elétron). A dissociação dos éxcitons ocorre em geral na interface entre o polímero e o metal.

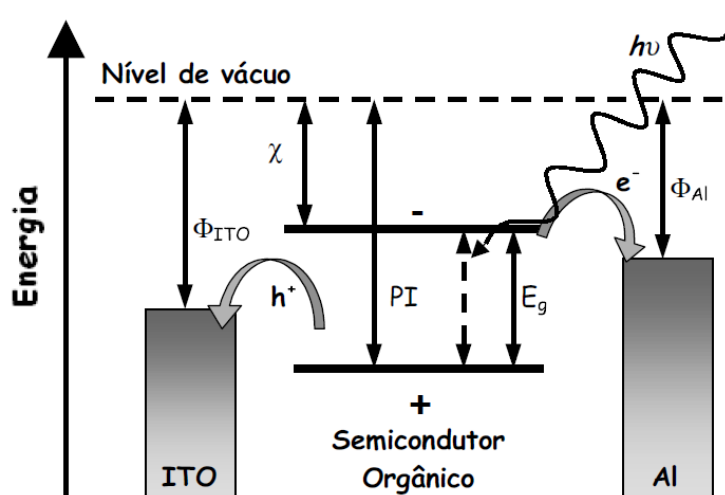


Figura 1.13 – Diagrama de energia para um dispositivo OPV monocamada na estrutura sanduíche. O fóton absorvido promove um elétron (-) para o LUMO, deixando um buraco (+) no nível do HOMO (criação do éxciton). Elétrons são coletados pelo cátodo e buracos pelo ânodo. Φ_{Al} e Φ_{ITO} : função trabalho do alumínio e do ITO. χ : eletroafinidade. PI: Potencial de ionização. E_g : energia de gap.

Os PCs, em geral, apresentam alta absortividade ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$), em filmes espessos (Figura 1.14), nem toda luz incidente chega à interface em que os éxcitons são gerados e dissociados (região ativa), ou seja, na região de alto campo elétrico localizada na interface entre o polímero e o metal, denominada de região ativa. A espessura desta região depende do comprimento de difusão do éxciton ($\sim 10 \text{ nm}$) [51, 6].

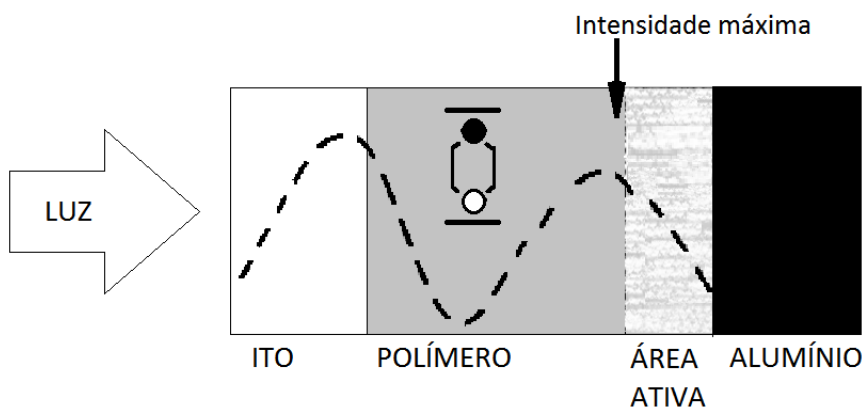


Figura 1.14 – Seção transversal de um dispositivo monocamada. Área ativa é a região do polímero em contato com o metal, representada pela região clara entre o polímero e o alumínio. A linha tracejada representa a intensidade de luz no dispositivo.

A luz após entrar no dispositivo é refletida pela camada metálica, logo no alumínio, desta forma o máximo de intensidade de luz representada pela linha tracejada (considerando a interferência da luz e $\lambda \sim 600 \text{ nm}$ que corresponde ao

máximo de absorção dos PTs) está fora da região ativa. Este problema foi resolvido por L. S. Roman [52] e será discutido na seção 1.4.

A baixa eficiência dos dispositivos monocamada com filmes espessos pode ser explicada também pela alta resistência de transporte dos portadores de carga nestes filmes. Pode ocorrer também a perda por recombinação de éxcitons fora da camada ativa, denominado de efeito de filtro, representada na Figura 1.14, causado por geração e combinação de éxcitons fora da região ativa, que não contribui para a fotocorrente. Outro fator para a baixa eficiência em filmes espessos, é que o transporte das cargas ocorre no mesmo material, aumentando a recombinação das cargas.

1.4 Dispositivos bicamada

A camada ativa composta de diferentes materiais foi proposta por Tang em 1986 [34] baseada na interface de materiais doadores (D) e aceptores (A) de elétrons, materiais com diferente eletroafinidade com o propósito de gerar separação de cargas mais eficientes, vencendo a energia de ligação do par elétron-buraco.

O dispositivo bicamada pode ser representado na Figura 1.15, onde (A) é o substrato transparente, (B) o eletrodo transparente, (C) a camada doadora de elétrons, (D) a camada aceptora de elétrons e (E) o eletrodo metálico.

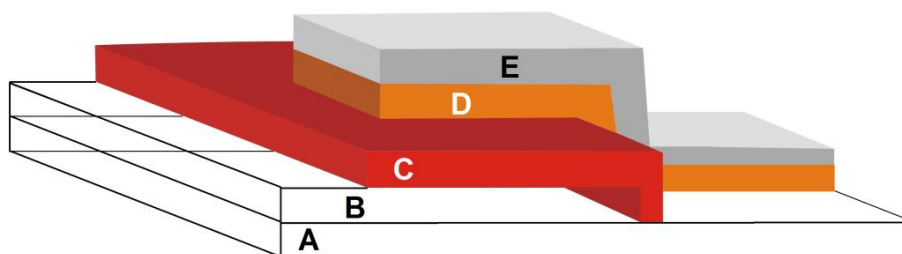


Figura 1.15 – Dispositivo OPV bicamada. (A) substrato transparente. (B) camada condutora transparente. (C) camada doadora de elétrons. (D) camada aceptora de elétrons. (E) eletrodo metálico.

No dispositivo OPV bicamada, a interface doador/aceitador é denominada de heterojunção. O *éxciton* é gerado na camada doadora e, depois de dissociado, o elétron é transferido para material com maior eletroafinidade (maior tendência em receber elétrons) e o buraco será transferido para o material com menor potencial de ionização (maior facilidade de retirar elétrons). Assim, as cargas são transportadas em camadas diferentes: o elétron na camada aceitadora e buraco na camada doadora, reduzindo perdas por recombinação durante o transporte das cargas.

O material amplamente utilizado como camada aceitadora é o C_{60} , devido a seu alto valor de eletroafinidade, este material será discutido na seção 1.4.1.

Na Figura 1.16 é representada a seção transversal de um dispositivo bicamada com filme espesso, onde é representado a excitação e recombinação fora da camada ativa (efeito de filtro), não ocorrendo a separação das cargas e reduzindo a intensidade de luz que chega a região ativa. A linha tracejada representa a intensidade de luz no dispositivo ($\lambda \sim 600$ nm).

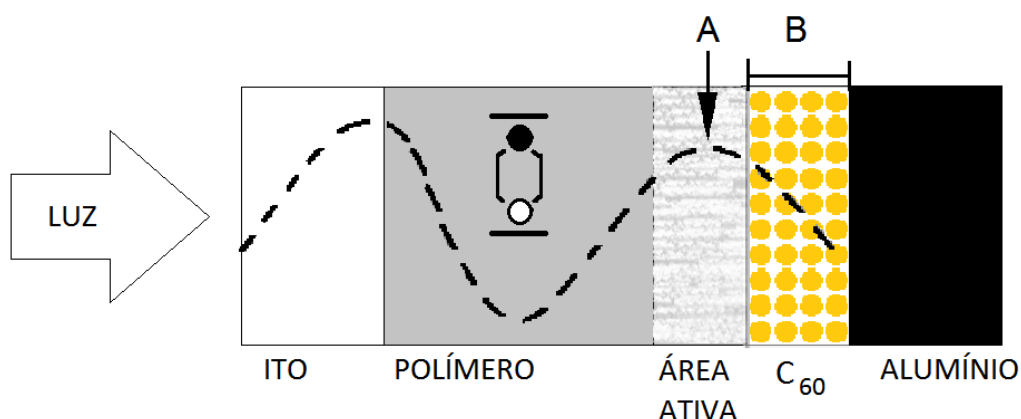


Figura 1.16 - Seção transversal de um dispositivo bicamada. Área ativa é a região do polímero (doador de elétrons) em contato com C_{60} (aceitador de elétrons), representada pela região clara entre o polímero e o C_{60} . (A) Intensidade máxima de luz na região ativa. (B) Espessura do C_{60} : ~ 30 nm.

L. S. Roman *et al* [1998] resolveram o problema causado pela interferência da luz nos OPVs, modificando a geometria do dispositivo utilizando uma camada de C_{60} . Na Figura 1.16 a camada de C_{60} desloca a região ativa para o máximo de intensidade de luz. O modelo de L. S. Roman, descrito em [52, 53] utiliza uma espessura de ~ 30 nm de C_{60} entre a interface polímero|metal.

Os níveis energéticos do dispositivo bicamada são representados na Figura 1.17, no qual o éxciton é gerado na camada doadora (seta para cima) pela absorção de um fóton, o éxciton pode recombinar (seta para baixo) ou pode ser dissociado, sendo transferida as cargas para os eletrodos. A separação das cargas é mais eficiente na interface doador/aceitador, se comparada com a interface com o eletrodo metálico nos dispositivos monocamada.

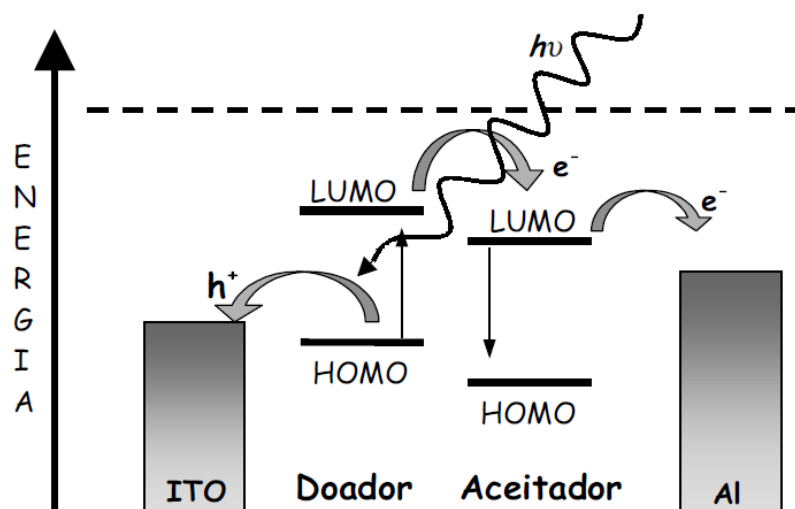


Figura 1.17 – Dispositivo heterojunção (bicamada). O éxciton é gerado na camada doadora e o elétron é transferido para camada aceitadora e os buracos ficam na camada doadora.

1.4.1 Fulerenos

Os fulerenos são nanomoléculas esferoidais, consideradas um alótropo do carbono. A molécula de C_{60} é um exemplo de material da classe dos fulerenos, em que todos os átomos de carbonos estão na hibridização sp^2 , cada átomo possui um elétron π , ou seja: 60 elétrons π .

O C_{60} foi relatado por Kroto em 1985 com semelhança à bola de futebol (Figura 1.18 a). Em (b) é representado o modelo atômico do C_{60} formada por 20 hexágonos e 12 pentágonos, cada unidade de C_{60} possui diâmetro de 10 Å.

A molécula C_{60} apresenta altos valores de eletroafinidade, é capaz de “aceitar” 6 elétrons de uma só vez, podendo ser utilizado como camada aceitadora de elétrons em dispositivos bicamada. [54]

Outra vantagem de utilizar este material como camada aceitadora é o tempo de transferência do elétron do PC para o C_{60} que ocorre na ordem de picossegundo, muito mais rápido do que os processos de recombinação (em PCs a recombinação ocorre na ordem de nanossegundo, valores obtidos por análises de fluorescência) [54-56, 15, 57].

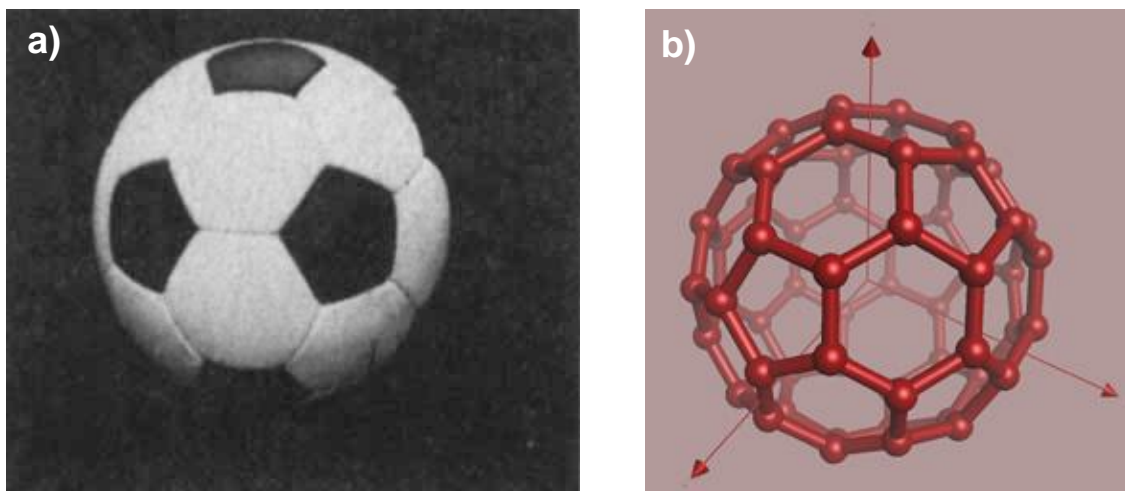


Figura 1.18 – a) Analogia feita por Kroto, em 1985, do C_{60} com uma bola de futebol. (<http://www.nature.com/nature/journal/v318/n6042/pdf/318162a0.pdf>). b) Representação da molécula de C_{60} . (<http://hopf.chem.brandeis.edu/~yanglingfa/OpenGL/index.html>).

O C_{60} pode ser evaporado em condições de pressão reduzida (5×10^{-9} bar) diretamente sobre a camada doadora (neste trabalho a camada doadora será PBT).

1.5 Caracterização de dispositivos OPV

Os dispositivos OPVs podem ser comparados pela Eficiência Quântica Externa – IPCE e pela curva característica de densidade de corrente por tensão ($J \times V$).

No IPCE são obtidos valores da relação do espectro dinâmico da luz ($\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$) incidente e a fotocorrente drenada do OPV.

Na curva característica são obtidos os parâmetros: tensão de circuito aberto – V_{oc} , corrente de curto circuito - J_{sc} , fator de preenchimento – FF e eficiência de conversão de potência - η .

1.5.1 Tensão de Circuito aberto (V_{oc}) e corrente de circuito aberto (I_{sc})

Quando os eletrodos são colocados em contato com o polímero, existe um balanceamento de cargas, devido à diferença entre as funções trabalho, até atingir equilíbrio. Na Figura 1.19 (a) é representada um dispositivo no escuro, com a criação de um campo elétrico intrínseco gerado pelo nivelamento do nível de Fermi. Em (b) sob iluminação a V_{oc} é aproximadamente a diferença entre as funções trabalho dos eletrodos (potencial de *built in*) à temperatura ambiente.

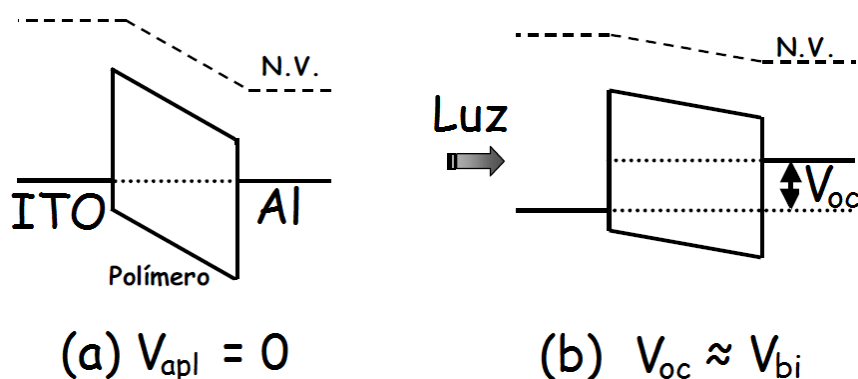


Figura 1.19 – Representação do dispositivo ITO|POLÍMERO|Al (a) no escuro com alinhamento dos níveis de Fermi. (b) sob iluminação, a tensão de circuito aberto é aproximadamente o valor do potencial de *built in* (V_{bi}) em temperatura ambiente.

No caso em que não é aplicada nenhuma tensão sobre o dispositivo iluminado, o máximo de corrente que é drenado do dispositivo pelo circuito externo é definido como corrente de curto circuito (I_{sc}) ou considerando a área ativa, obtêm-se J_{sc} .

1.5.2 Curvas J x V

O dispositivo pode ser analisado pela resposta elétrica em densidade de corrente quando aplicado uma tensão (J x V). Em condições ideais, o dispositivo comporta-se conforme a Figura 1.20, a curva no escuro apresenta características de diodo retificador, onde há corrente somente para tensão direta (material com maior função trabalho polarizado positivo e material de menor função trabalho, negativo).

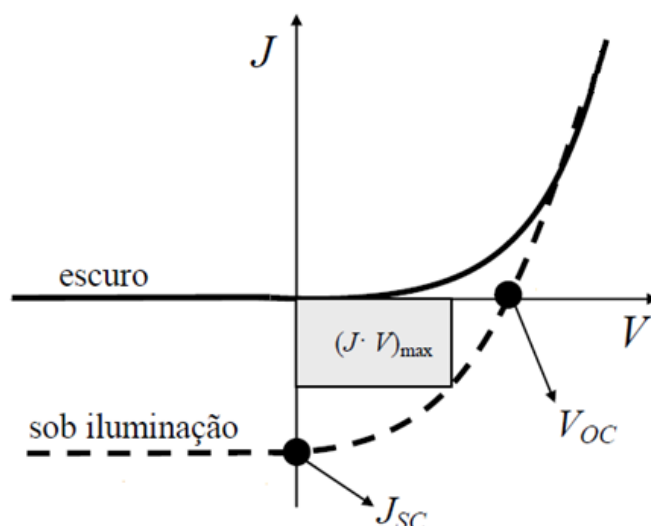


Figura 1.20 – Curva característica JxV de um OPV. J_{sc} corrente de curto circuito. V_{oc} tensão de circuito aberto.

Quando o OPV está submetido à iluminação, a curva é deslocada pela corrente de curto circuito. Neste modelo considera-se que os éxcitons são gerados em toda a camada ativa e a inclinação das bandas como campos elétricos homogêneos direcionando as cargas para os eletrodos.

Para caracterização e comparação de dispositivos OPVs foi utilizado o simulador AM1.5 (100 mW/cm^2), denominado de 1 sol. Em laboratório este valor pode ser obtido utilizando uma fonte luminosa e filtros específicos e calibrado utilizando um luxímetro. Na Figura 1.21 é representado o arranjo experimental para obtenção das curvas características JxV dos dispositivos OPV, em que a luz proveniente da fonte é direcionada por um filtro que simula as perdas ocasionadas pela passagem da luz por 1,5 atmosferas (AM1.5 100 mW/cm^2).

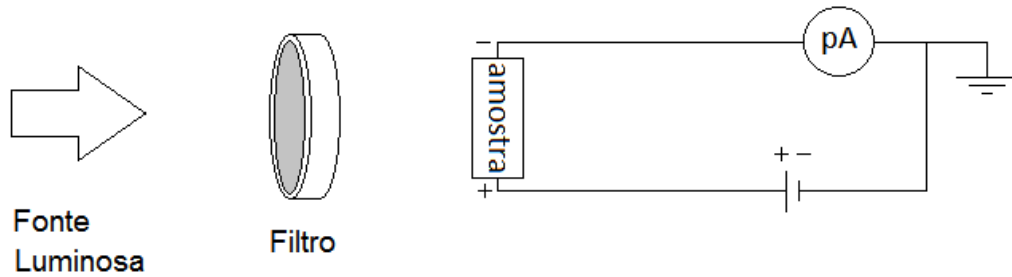


Figura 1.21 - Esquema do arranjo experimental de medidas de IPCE dos OPVs (Amostra) e o picoamperímetro (pA) ligados a fonte de tensão. Iluminação luz branca com filtro AM1.5 100 mW/cm².

1.5.3 Fator de preenchimento - FF e Eficiência de conversão de potência - η

O FF é definido pela relação entre a potência máxima e a potência nominal do OPV, e pode ser calculado pela expressão:

$$FF = \frac{(J \cdot V)_{\max}}{J_{sc} V_{oc}} \quad (\text{Equação 3})$$

onde o $(J \cdot V)_{\max}$ é a máxima potência gerada pelo dispositivo.

A principal caracterização de um OPV é a eficiência PCE – η (*Power Conversion Efficiency*), pois relaciona a potência gerada pelo OPV (P) com a potência da luz incidente (P_{in}), conforme:

$$\eta = \frac{P}{P_{in}} = \frac{(J \cdot V)_{\max}}{I_0} \quad (\text{Equação 4})$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente no dispositivo. As equações podem ser combinadas em relação ao FF, sendo:

$$\eta = FF \frac{J_{sc} V_{oc}}{I_0} \quad (\text{Equação 5})$$

Desse modo o FF e o η são dependentes do formato da curva $J \times V$. Em um OPV ideal a potência máxima coincide com o produto de $J_{sc} \times V_{oc}$, fornecendo um FF = 1 (ou 100%). Considerando as recombinações dos éxcitons e dissipação de energia pelo efeito Joule nos contatos e no interior do OPV, geram um aumento na resistência em série do dispositivo, gerando um efeito de resistor, simbolizado na Figura 1.22 pela linha tracejada (relação linear entre J e V). Neste caso o FF = 0,25 (25%).

Os efeitos de resistência, dissipação e recombinação levam a uma baixa eficiência de conversão de potência.

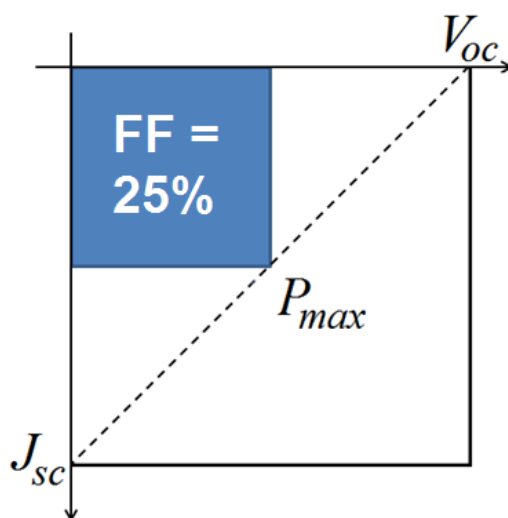


Figura 1.22 – Curva $J \times V$ para um caso ideal indicado pela linha cheia, onde a potência máxima é a mesma que a nominal. Em um caso de comportamento linear entre a corrente e a tensão, linha tracejada, o fator de preenchimento é 25 %.

1.5.4 Eficiência Quântica Externa – IPCE

Em um OPV ideal cada fóton absorvido na camada fotossensível gera um éxciton que pode eventualmente gerar um elétron em um circuito externo. A resposta espectral, espectro dinâmico ou – IPCE (*Incident Photon to Converted electron Efficiency*) relaciona o espectro da luz incidente e a geração de fotocorrente, em porcentagem.

O IPCE relaciona a variação de comprimento de onda monocromático ($\Delta=1$ nm) com a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) gerada e drenada pelo circuito externo, relacionado por:

$$N_c = \frac{J_{sc}}{q} \quad (\text{Equação 6})$$

onde, q é a carga elétrica fundamental. Nesta relação não são levados em conta os fótons refletidos pelo dispositivo.

Considerando a energia do fóton dada por:

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Equação 7})$$

em que E é a energia, h a constante de plank ($4,13566743 \times 10^{-15}$ eV.s), c a velocidade da luz (299 792 458 m/s) e λ o comprimento de onda.

O número de fótons incidentes no dispositivo é dado por:

$$N_q = \frac{I_\lambda}{hc/\lambda} \quad (\text{Equação 8})$$

onde, I_λ depende da intensidade espectral da fonte. O IPCE é obtido por:

$$\text{IPCE (\%)} = \frac{N_c}{N_q} = 1240 \times \frac{J_{sc}}{I_\lambda \lambda} \quad (\text{Equação 9})$$

Nesta equação a J_{sc} é dado em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, I_λ em W/m^2 e λ em nm, o produto das constantes h e c são aproximadas no fator 1240 de conversão de energia (eV) em comprimento de onda (nm).

Em laboratório, o IPCE pode ser obtido conforme o arranjo experimental montado conforme a Figura 1.23, em que a luz é separada em comprimentos de onda por meio de uma rede de difração e espelhos, que é incidido sobre a amostra aplicando, com auxílio de uma fonte, um potencial nulo.

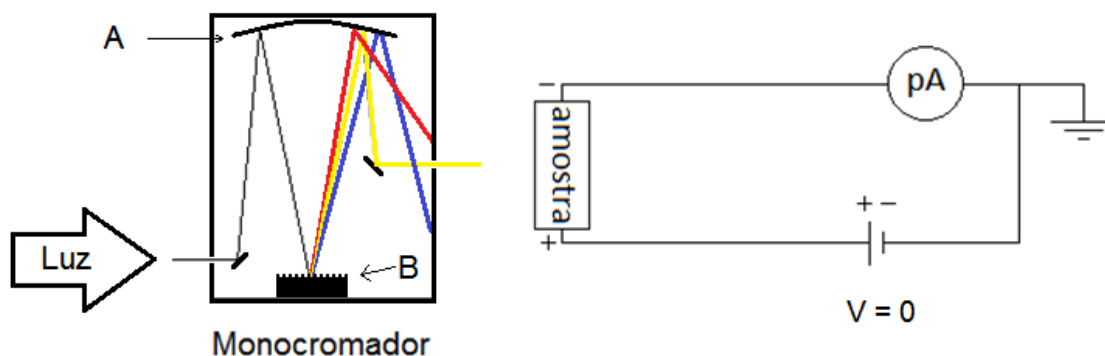


Figura 1.23 - Esquema do arranjo experimental de medidas de IPCE dos OPVs (Amostra) e o picoamperímetro (pA) ligados a fonte de tensão. A) Espelho côncavo. B) rede de difração. O espectro é obtido pela rotação da rede de difração.

Alguns dispositivos OPV foram desenvolvidos na literatura a partir da eletrodeposição de polímeros conjugados.

Nasybulin *et al*, em 2011, montaram um dispositivo OPV na estrutura ITO|PEDOT:PSS^{iv}|PBT|C₆₀|Al eletrodepositando por voltametria cíclica PEDOT:PSS em meio orgânico, PBT em BFE e C₆₀ em meio orgânico. O Al foi depositado por evaporação térmica a vácuo, finalizando o dispositivo. Foi variada a espessura do PBT variando o número de ciclos voltamétricos. Estes pesquisadores constataram que os OPVs com maior eficiência de conversão (η) foram os filmes de PBT mais finos. Para a deposição eletroquímica de C₆₀ foi necessário potenciais negativos (-1,5 V x SCE – *Standart Calomel Electrode*) e nessas condições, podem ocorrer perdas no tamanho do sistema de conjugação do PBT. Os autores não mencionam as espessuras das camadas, porém estimaram a espessura total dos dispositivos em cerca de 500 nm [19].

Valaski *et al*, prepararam dispositivos monocamada FTO|PT|Al, com PT eletrodepositado a partir do tiofeno em acetonitrila utilizando o modo potencioestático. Foram obtidos filmes com espessuras de 180, 280, 310 e 550 nm. Sendo atribuído a camada de 180 nm maior desempenho.

DiCarmine e Semenikhin depositaram PBT sobre ITO a partir de uma solução de BT $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e acetonitrila contendo o eletrólito suporte Bu₄NPF₆ 0,1 mol.L⁻¹, utilizando o método galvanostático, aplicando 1 mA.cm^{-2} por 50 s com espessura de 80 nm. Antes da eletropolimerização do PBT foi depositado pela mesma técnica

^{iv} “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)”.

uma camada de PEDOT:PSS (15 nm) seguido de uma camada de 30 nm de Al por *sputtering*. Os OPVs foram analisados por IMPS (Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy) para obtenção de informações sobre os processos de transferência de cargas e recombinação em superfícies. Foram encontradas diferentes mobilidades de elétrons e buracos, e estados interfaciais que sugerem recombinação nas interfaces [42].

Ruiz *et al* relataram que na eletrossíntese potencioestática, pequenas variações no potencial envolvem diferenças na quantidade de oligômeros e polímero formado, o eletrólito suporte utilizado foi o Bu_4NPF_6 dissolvido em ACN [24]. Hu *et al* utilizaram a técnica galvanostática para deposição de PT utilizando acetonitrila com diferentes concentrações de água, obtendo filme semelhantes aos obtidos em meio orgânico anidro. Relataram que a presença de água pode baixar o potencial de oxidação do monômero e que diferentes concentrações de água em acetonitrila são obtidos filmes com diferentes morfologias e propriedades eletroquímicas [58].

Filmes finos eletrodepositados de PT com espessura de dezenas de nanômetros e, com recobrimento homogêneo do eletrodo para aplicação em OPV, não são encontrados na literatura.

Em filmes finos espera-se reduzir a recombinação durante a transferência de cargas, uma vez que a camada ativa está na mesma ordem de grandeza do comprimento de difusão do éxciton na cadeia polimérica, ou seja, a fotocorrente seja gerada na mesma região do espectro de luz incidente.

1.6 Processos de absorção

O processo de absorção pode ser estudado considerando a radiação eletromagnética como um feixe de partículas discretas, ou fótons.

Os processos de absorção ocorrem quando um elétron em um estado de energia é excitado por um fóton incidente e ocupa um estado de maior energia. O processo de absorção depende da E_g , e em polímeros conjugados é o espaço energético entre o HOMO e o LUMO. Devido à distribuição de estados energéticos do HOMO e do LUMO os espectros são apresentados na forma de bandas de absorção em relação ao comprimento de onda (energia), onde estas bandas de absorção podem sobrepor-se formando ombros.

Os espectros de absorção fornecem informações sobre os processos eletrônicos na camada ativa, quando sobrepostos aos respectivos IPCE's. fornecem informações referentes aos fótons absorvidos e a fotocorrente gerada considerando luz monocromática ($\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$).

A análise dos espectros de absorção fornece informações sobre a E_g do polímero [59], e conforme a seção 1.1 na Figura 1.7, filmes poliméricos com absorção em menores comprimentos de onda, apresentam maior conjugação efetiva, sendo possível maior aproveitamento da energia solar.

1.7 Microscopia de força atômica - AFM

A técnica de AFM permite a aquisição de imagens da topografia de superfícies podendo chegar a resolução atômica. A técnica consiste na interação entre átomos da superfície da amostra com os átomos de uma sonda, praticamente com um átomo na ponta da sonda. É possível mapear a topografia da amostra nos eixos x, y e z. Além da topografia, outras informações físicas podem ser obtidas, tais como elasticidade e atrito do material e a ponta.

Basicamente o funcionamento do microscópio de força atômica é representado na Figura 1.24 em que a obtenção de informações é baseada em um feixe de laser refletido pelo *cantilever* (braço) que interage com a amostra através de uma ponta. O movimento do suporte ou da ponta é ocasionado por um cristal piezoelétrico, este cristal pode sofrer alteração de sua célula cristalina quando submetido a uma diferença de potencial, causando uma expansão ou contração do cristal.

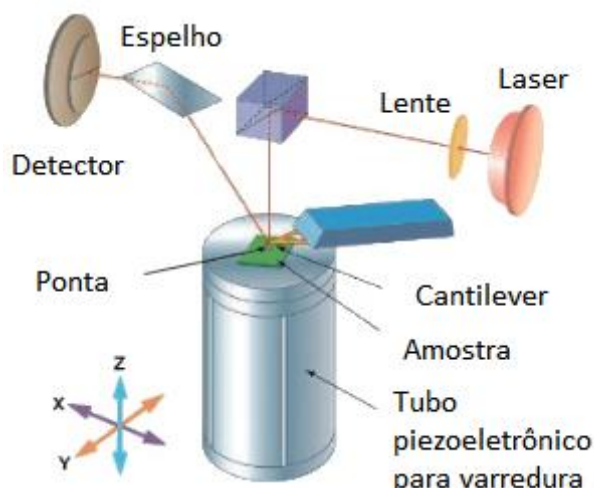


Figura 1.24 – Representação esquemática do funcionamento de um microscópio de força atômica. O feixe de um laser é direcionado sobre a superfície de um cantilever (braço) refletor, com uma ponta aguda que interage com a amostra, o resultado da interação ponta-amostra causa deflexões no braço que são quantificadas em um fotodetector de quatro quadrantes. (Fonte: <http://www.shimadzu.com>).

A deflexão do cantilever é adquirida em conjunto com a posição da amostra, estes dados são utilizadas para formar a imagem, através do processamento das informações por um programa computacional.

A AFM pode operar em diferentes modos, sendo o mais indicado para amostras sensíveis, como polímeros, o modo dinâmico.

O modo dinâmico ou intermitente (*tapping mode*), o *cantilever* vibra em uma frequência determinada, interagindo com a amostra. Esta interação reduz as interações laterais da ponta e a amostra.

Além de parâmetros topográficos, pelo modo dinâmico é possível obter dados referentes à elasticidade, viscosidade e forças de adesão da amostra. O contraste de fase é obtido simultaneamente com a topografia, pela diferença de viscoelasticidade e a adesividade na superfície da amostra. Para isto, além da variação de elasticidade, o equipamento deve obter informações de atrasos de fase

de oscilação, que são os retardos dos ciclos de ressonância. Os retardos são ocasionados por amostras mais adesivas ou mais moles.

Em filmes poliméricos, diferenças de fase pode indicar a presença de regiões na qual o filme fino não recobriu completamente o eletrodo, estas falhas não são desejadas, pois pode ocorrer curto circuito entre os eletrodos do OPV durante a evaporação do alumínio. Diferenças de fase também podem ser observadas em filmes poliméricos devido à presença de regiões amorfas e cristalinas.

1.8 Materiais utilizados

Os materiais utilizados estão representados no Quadro 2. O PEDOT:PSS (CleviusTM P) é utilizado para aumentar a função trabalho do eletrodo transparente, aumentando a injeção de cargas positivas no LUMO da camada ativa e bloquear a transferência de elétrons para o ITO [52, 60].

O polibitiofeno (PBT) pode ser sintetizado eletroquimicamente a partir do monômero 2,2'-bitiofeno (Aldrich) em potenciais mais baixos que o tiofeno, e pode ser eletropolimerizado diretamente sobre o eletrodo. Para a síntese eletroquímica de PBT, o eletrólito suporte Me_4BF_4 (Aldrich) é utilizado para aumentar a condutividade de solventes orgânicos.

O BFEE (Aldrich) é um eletrólito líquido à temperatura ambiente, com alta condutividade iônica, possui baixa volatilidade e pode substituir solventes orgânicos em sínteses eletroquímicas.

Na síntese eletroquímica do PBT em meio aquoso é utilizado como eletrólito uma solução de ácido perclórico (HClO_4 – 5 mol/L).

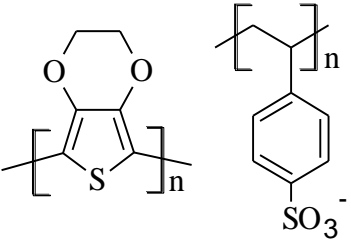
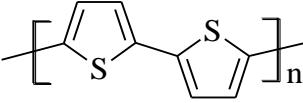
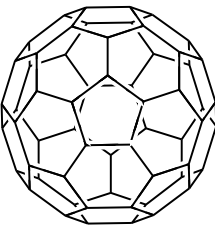
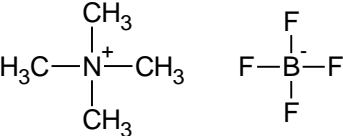
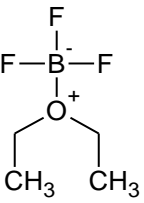
O C_{60} possui alta eletroafinidade, sendo utilizado como aceitador de elétrons, e pode ser depositado diretamente sobre a camada de PBT por evaporação térmica em condições de pressão controlada.

Os dispositivos estudados neste trabalho foram fabricados na estrutura multicamada. O substrato transparente utilizado foi ITO e ITO recoberto por uma

camada de PEDOT:PSS depositado por centrifugação (*spin coated*) denominado eletrodo modificado ITO|PEDOT:PSS

A camada ativa de PBT com diferentes espessuras foram eletrossintetizadas a partir do monômero bitiofeno (BT) sobre ITO e ITO|PEDOT:PSS, em 3 diferentes meios de síntese: aquoso, orgânico e líquido iônico. Os dispositivos foram finalizados evaporando 30 nm de C₆₀ seguido de 60 nm de Alumínio.

Quadro 2 - Materiais utilizados na pesquisa para fabricação de dispositivos OPV.

Material	Nome	Estrutura química	Função
PEDOT: PSS	Poli (3,4-etileno dioxitiofeno) Poli(4-estireno sulfonato)		Modificação do eletrodo
PBT	2,σ'-bitiofeno		Doador de elétrons
C ₆₀	Fulereo		Aceitador de elétrons
Me ₄ BF ₄	Tetrametilamônio Tetraflúorborato		Eletrólito suporte
BFEE	Dietil eterato de trifluoreto de boro		Líquido Iônico
HClO ₄	Ácido perclórico		Eletrólito suporte

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, serão descritas as técnicas utilizadas para obtenção e caracterizações dos OPVs com estrutura multicamada:

ITO|**PBT**|C₆₀(30 nm)|Al(60 nm).

ITO|PEDOT:PSS(60 nm)|**PBT**|C₆₀(30 nm)|Al(60 nm).

Na estrutura ITO|PEDOT:PSS|PBT|C₆₀|Al, o PEDOT:PSS foi depositado pela centrifugação da solução sobre o ITO. Em ambas estruturas, o PBT foi eletropolimerizado diretamente sobre o eletrodo de ITO|PEDOT:PSS e ITO, respectivamente.

O C₆₀ e o Al foram depositados por evaporação térmica a vácuo.

2.1 Preparação do Eletrodo de Trabalho: ITO e ITO|PEDOT:PSS

O eletrodo utilizado como ânodo no dispositivo OPV foi ITO (Delta Technologies 8-12 ohm) cortado em placas de 1,0 x 2,5 cm e lavado com acetona em banho de ultrassom por 10 minutos e secas com jato de N₂.

Para a engenharia do dispositivo, ITO foi corroído conforme a referência [51] .

Para obtenção do eletrodo ITO|PEDOT:PSS, a solução aquosa do polímeros PEDOT:PSS foi filtrado (Chromafil Xtra PTFE^v, porosidade 0,45 µm) e depositado

^v Politetraflúoretileno ou *teflon*

por centrifugação da solução a 5000 RPM^{vi} por 60 segundos. Na Figura 2.1 a) é representado o aspecto dos filmes de PEDOT:PSS sobre ITO após a centrifugação da solução e em b) logo em seguida os contatos limpos com haste flexível com algodão umedecidos com água destilada.

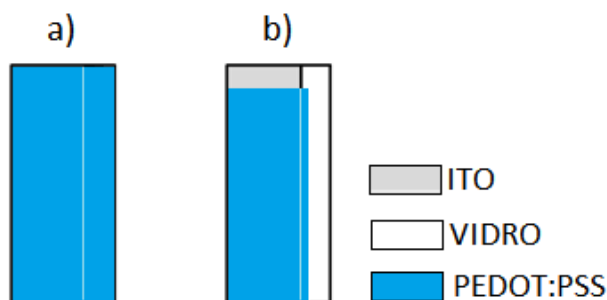


Figura 2.1 – a) Filme de PEDOT:PSS depositado por centrifugação sobre ITO corroído. b) Aparência do eletrodo ITO|PEDOT:PSS após limpeza.

Os filmes de PEDOT:PSS sobre ITO foram tratados em estufa a vácuo (100° C) por 12 horas. Este processo é utilizado para secar o filme de PEDOT:PSS.

2.2 Eletrossíntese de PBT sobre ITO e ITO|PEDOT:PSS

2.2.1 Meios eletrolíticos para eletrodeposição de PBT

2.2.1.1 Meio orgânico

O solvente utilizado na eletrossíntese do PBT foi acetonitrila (ACN) grau HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência) e o eletrólito suporte Me_4BF_4 . As soluções foram preparadas pela dissolução de 0,1 mol/L de Me_4BF_4 . O O_2 dissolvido

^{vi} Rotações por minuto

em solventes pode reagir com o cátion-radical, por isso a solução foi borbulhada com N₂ utilizando uma agulha de polietileno - PE, por 10 minutos. Em seguida foi dissolvido o BT na concentração 0,01 mol/L. As soluções foram preparadas dentro de uma *glovebox* (N₂).

2.2.1.2 Meio aquoso

O PBT em meio aquoso (PBT_{aq}) foi eletrossintetizado em uma solução de HClO₄ 5 mol/L, esta solução foi borbulhada por 10 minutos com N₂ utilizando uma agulha de PE, em seguida foi adicionado 0,01 mol/L de BT. A solução permaneceu em banho de ultrassom por 10 minutos e adquiriu caráter de emulsão.

2.2.1.3 Líquido iônico

O líquido iônico utilizado na eletrossíntese do PBT foi o dietileterato trifluorborato - BFEE^{vii} no qual o BT foi dissolvido na concentração 0,02 mol/L. As soluções foram preparadas dentro de uma *glovebox*.

2.2.2 Eletrossíntese Potenciostática Anódica

A eletropolimerização do BT ocorreu em uma célula eletroquímica de compartimento único com três eletrodos (Figura 1.8) conectados a um potenciostato, e imersos nos diferentes meios preparados nas seções 2.2.1.1, 2.2.1.2 e 2.2.1.3.

As eletrossínteses do PBT foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica Aplicada e Polímeros – LEAP localizado no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná utilizando o potenciostato AUTOLAB 3530 com interface o software GPES.

O método eletroquímico escolhido para as eletrodeposições do PBT foi o potenciostático (potencial fixo). O potencial de oxidação aplicado em cada síntese foi obtido por voltametria cíclica utilizando a mesma célula eletroquímica e solução

^{vii} Do inglês “*Boron Trifluoride Diethyl Etherate*”

igual a da síntese. A taxa de variação do potencial (velocidade de varredura) na voltametria foi 50 mV/s entre os potenciais de 0 V a +1,5V.

Os valores do potencial de oxidação aplicado em cada síntese e o tempo de síntese estão dispostos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Potenciais de oxidação e tempo para eletrodeposição dos filmes de PBT nos meios orgânico, líquido iônico e aquoso. Estruturas estudadas: ITO|PBT e ITO|PEDOT:PSS|PBT

Eletrodo de Trabalho	Orgânico		Aquoso		Líquido iônico	
	E (V)	t (s)	E (V)	t (s)	E (V)	t (s)
ITO	+1,3	17	+0,7	95	+0,6	80
ITO PEDOT:PSS	+1,2	45	+0,6	46	+0,6	105

Obs. O tempo de síntese foi determinado a partir de um estudo da relação Q_{oxi} x espessura, processo desejado para determinar a condição para obtenção dos filmes com espessura de aproximadamente 20-40 nm.

A espessura dos filmes de PBT foi controlada pela carga de oxidação *in situ*. Na mesma solução de síntese, o potencial foi invertido para o potencial de desdopagem do PBT (0,0 V) até corrente nula, obtendo o filme no estado semicondutor.

Nas eletrossíntese e na voltametria cíclica em meio orgânico e líquido iônico, foi utilizado um fio de Ag com diâmetro \approx 3 mm, como pseudo ER, e na aquosa, o eletrodo Ag|AgCl em KCl saturado (Figura 2.2) foi utilizado como ER. Em todas as sínteses uma placa de platina de 1 x 2 cm foi utilizada como CE.

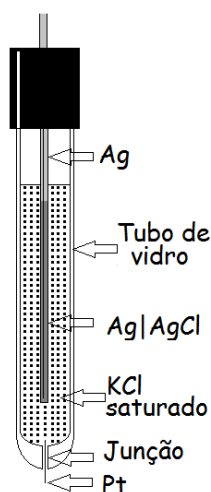


Figura 2.2 – Representação de um eletrodo de referência de prata cloreto de prata em KCl saturado. (Ag|AgCl|KCl saturado)

A eletropolimerização do BT ocorreu diretamente sobre o ET (ITO e ITO|PEDOT:PSS), que foram preparados conforme a seção 2.1, resultando na estrutura ITO|PBT e ITO|PEDOT:PSS|PBT respectivamente.

As eletrossíntese do PBT em meio orgânico e líquido iônico, ocorreram em uma *glovebox* com ambiente de N_2 . Em meio aquoso, a eletrossíntese ocorreu em atmosfera ambiente com pressão positiva de N_2 dentro da cela eletroquímica. A eletrossíntese ocorreu imediatamente após o preparo das soluções.

Os filmes de PBT foram lavados por imersão em ACN, e secos com jato de N_2 . O filme obtido em meio aquoso, foi lavado com soluções água: etanol nas proporções 9:1, 7:3, 5:5, 3:7 e por último em etanol anidro.

Após a lavagem, os filmes de PBT foram tratados a $100^\circ C$ em estufa à vácuo por 20 minutos, este processo foi utilizado para remover os resíduos de solvente.

2.3 Medidas de espessura

Os filmes obtidos foram analisados no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados - DiNE, localizado no Departamento de Física da UFPR, utilizando um perfilômetro Dektak150, a espessura foi obtida pela média de 10 medidas próximas a região ativa do dispositivo, os valores serão apresentados com o desvio padrão. Na Figura 2.3, é representado o perfil dos filmes após serem riscado com uma lâmina.

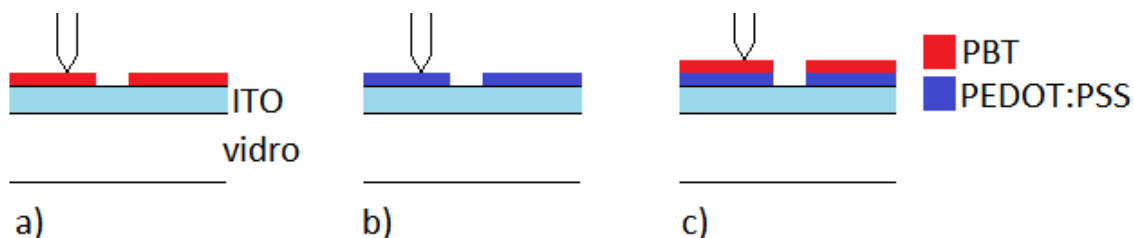


Figura 2.3 – Medida as espessura dos filmes. a) ITO|PBT . b) ITO|PEDOT:PSS e em c), ITO|PEDOT:PSS|PBT.

Em (a) mostra a medida de espessura dos filmes de PBT sobre ITO. Em (b) a espessura do PEDOT:PSS e em (c) a medida do PEDOT:PSS|PBT, ambas sobre ITO. A espessura de PBT sobre PEDOT:PSS é obtida indiretamente pela diferença da espessura média do PEDOT:PSS|PBT e a média da espessura do PEDOT:PSS.

2.4 Medidas de absorbância

As medidas de absorção (visível) foram realizadas no laboratório do Grupo de Química de Materiais – GQM, do Departamento de Química da UFPR, utilizando um espectrofotômetro UV-2450 da Shimadzu.

Para obtenção dos espectros de absorção, o equipamento foi zerado pelos espectros do ITO e ITO|PEDOT:PSS para aquisição dos espectros dos filmes de ITO|PBT e ITO|PEDOT:PSS|PBT, respectivamente. Este processo é utilizado para desconsiderar as absorções causadas pelo ITO e pelo PEDOT:PSS.

2.5 Análise por AFM

A morfologia dos filmes ITO|PBT e ITO|PEDOT:PSS|PBT foi analisada por AFM utilizando um microscópio da Shimadzu SPM-9500 J3 localizado no Departamento de Física da UFPR. Foram obtidas as imagens de topografia e contraste de fase.

2.6 Montagem dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos – OPV

As placas com filme polimérico (ITO|PBT e ITO|PEDOT:PSS|PBT) foram colocados em um suporte e protegidos com máscara para deposição de C_{60} e de Al utilizando uma evaporadora Edwards Auto 306 à pressão reduzida de 5×10^{-9} bar e a espessura das camadas de C_{60} e Al foi controlada *in situ* pela massa depositada em uma área fixa de um detector dotado de uma microbalança de quartzo. Utilizando a densidade do material obtém-se a espessura. A espessura do C_{60} foi 30 nm e do Al 60 nm.

Na Figura 2.4 é representada a montagem do dispositivo ITO|PBT| C_{60} |Al: (a) placa de ITO 1,0 x 2,5 cm. (b) ITO parcialmente corroído para não fechar curto com o eletrodo de Al a ser depositado na etapa posterior. (c) filme de PBT depositado potenciostaticamente e (d) evaporação térmica de uma camada de 30 nm C_{60} e 60 nm de alumínio.

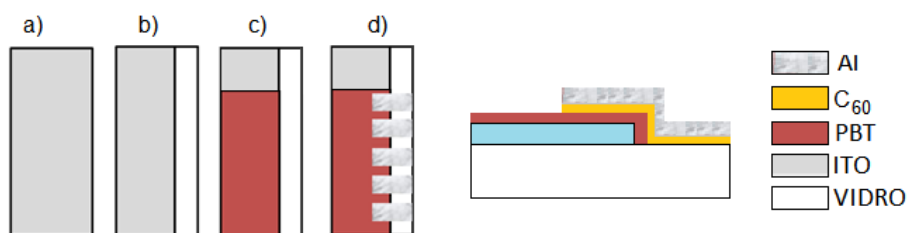


Figura 2.4 - Montagem do dispositivo ITO|PBT| C_{60} |Al. À esquerda: a) ITO. b) ITO parcialmente corroído. c) PBT eletropolimerizado. d) Evaporação do C_{60} (vista à direita no centro do dispositivo) e o contato de alumínio. À direita: perfil do dispositivo na estrutura sanduíche.

Na Figura 2.5 é detalhada a montagem do dispositivo ITO|PEDOT:PSS|PBT| C_{60} |Al, (a) placa de ITO 1,0 x 2,5 cm. (b) ITO corroído, (c) deposição de PEDOT:PSS por centrifugação e limpeza dos contatos, seguido de tratamento térmico por 12 horas a 100° C, (d) eletrodeposição de PBT e (e) evaporação térmica de uma camada de 30 nm C_{60} seguida 60 nm de Al.

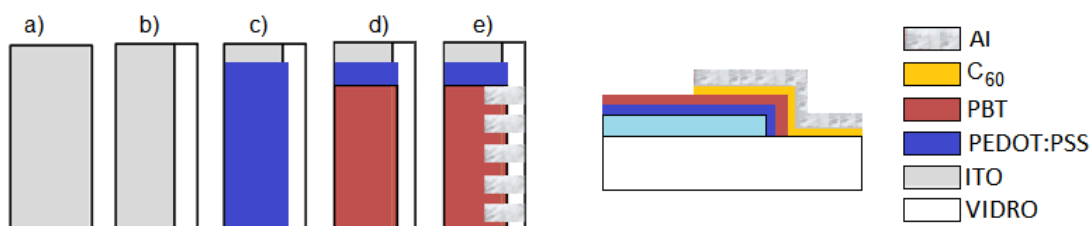


Figura 2.5 - Montagem do dispositivo ITO|PEDOT:PSS|PBT|C60|Al. À esquerda: a) ITO. b) ITO parcialmente corroído. c) Deposição por centrifugação do PEDOT:PSS. d) Eletrodeposição do filme de PBT. e) Evaporação do C60 (vista à direita no centro do dispositivo) e o contato de alumínio. À direita: perfil do dispositivo na estrutura sanduíche.

A área ativa dos OPVs finalizados variou entre 1,0 a 1,6 mm².

2.7 Caracterizações óptica e elétrica

Os espectros de IPCE dos dispositivos OPV foram obtidos na faixa de 300 a 800 nm, com arranjo experimental montado conforme a seção 1.5.4 na Figura 1.23, utilizado como fonte de radiação uma lâmpada de xenônio de potência máxima de 150W e um monocromador Oriel 77700. O feixe monocromático foi calibrado utilizando um fotodetector de silício da Thermo ORIEL 71580. A fotocorrente gerada foi mensurada utilizando um picoamperímetro (pA), acoplado a uma fonte de tensão Keithley 6487. O pA foi ligado em série com o dispositivo. Nesta situação, a fonte de tensão foi ligada em potencial nulo com polarização positiva no ITO e negativa no Al, e os dados foram adquiridos com um microcomputador com interface Quick Basic.

Para as medidas de $J \times V$, conforme a Seção 1.5.2 na Figura 1.21, foi posicionado um filtro de simulação de absorção atmosférica e o feixe calibrado em 100 mW/cm². A tensão no dispositivo foi variada com passo constante.

Os dados obtidos foram representados pela densidade de corrente J (razão entre a corrente i e a área do dispositivo em cm²) e a tensão aplicada (V) em curvas $J \times V$ características do dispositivo.

3 RESULTADO E DISCUSSÃO

Inicialmente foram eletrodepositados filmes de politiofeno a partir do monômero tiofeno em meio orgânico de ACN/ Me_4NBF_4 utilizando ET:ITO, CE:Pt e ER: Ag, em condições ambiente. Foram utilizados diversos potenciais para eletrossíntese e diferentes concentrações de monômero e eletrólito. Em todos os casos os filmes de PT não recobriram o eletrodo de forma homogênea e uniforme como pode ser observado na Figura 3.1, em que tem-se uma foto obtida com câmera digital de um filme PT obtido em ACN, em que é evidenciado recobrimento parcial do substrato ITO.

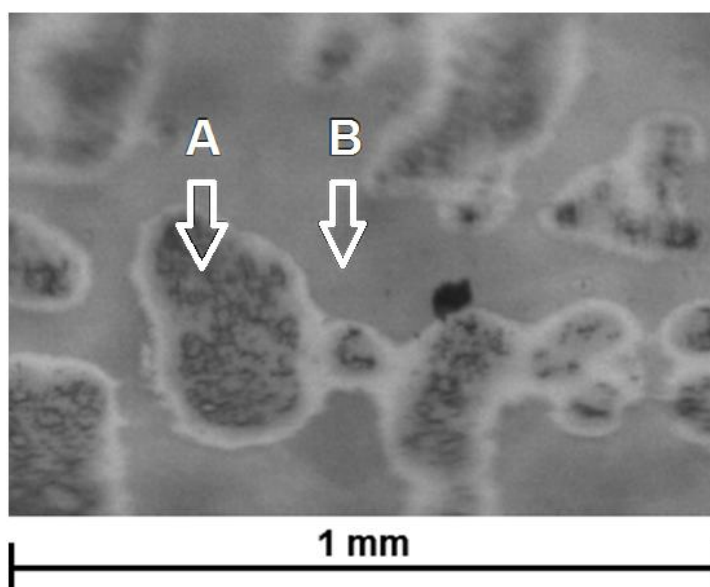


Figura 3.1 – Imagem obtida por câmera digital dos filmes de PT obtido a partir do monômero tiofeno em meio orgânico ACN. ET:ITO, CE:Pt e ER: Ag. A) PT. B) ITO.

Devido à dificuldade na eletrodeposição de filmes finos de PT com recobrimento uniforme e homogêneo sobre o eletrodo, optou-se pela eletrodeposição do PT a partir do monômero 2,2'-bitiofeno, devido ao menor potencial de oxidação.

Os filmes de PBT apresentaram recobrimento uniforme e homogêneo do eletrodo, sendo possível a aplicação em dispositivos OPV.

Neste capítulo serão apresentados os resultados e a discussão dos dispositivos ITO|PBT|C₆₀|Al e ITO|PEDOT:PSS|PBT|C₆₀|Al, utilizando como camada doadora o PBT eletrodepositado em 3 meios diferentes. Serão analisados dispositivos com espessura semelhantes de PBT, para cada meio de eletrossíntese.

3.1 PBT em meio orgânico (Acetonitrila) – PBT_{ACN}

Para determinar o potencial de oxidação do monômero BT em ACN, foram realizadas voltametrias cíclicas de síntese em solução igual a da eletrodeposição, utilizando os seguintes parâmetros: ET: ITO ou ITO|PEDOT:PSS, CE:Pt e ER: Ag ou Ag|AgCl no meio aquoso, com velocidade de 50 mV.s⁻¹ entre os potenciais de 0,0 a +1,5V, em ambiente de N₂.

Na Figura 3.2 são mostrados os voltamogramas cíclicos de síntese (1 ciclo) do PBT, no qual é possível determinar o potencial de oxidação do BT a ser utilizado nas eletrodeposições potencioestáticas do PBT em ACN. Em (a) utilizando ET: ITO verificou-se um processo anódico em aproximadamente +1,3 V, e em (b) utilizando ET: ITO|PEDOT:PSS o processo anódico ocorreu em torno de +1,2 V, em ambos os casos, estes potenciais foram atribuídos à oxidação do monômero.

Ao iniciar a oxidação do monômero, são gerados cátions-radicaís que podem polimerizar conforme o esquema apresentado da Figura 1.10, durante este processo ocorre um crescente aumento da densidade de corrente com o potencial, conforme a

Figura 3.2, e aumento da espessura do filme. Ao ser invertido o potencial, ocorre a redução do filme formado e torna-se isolante (semicondutor).

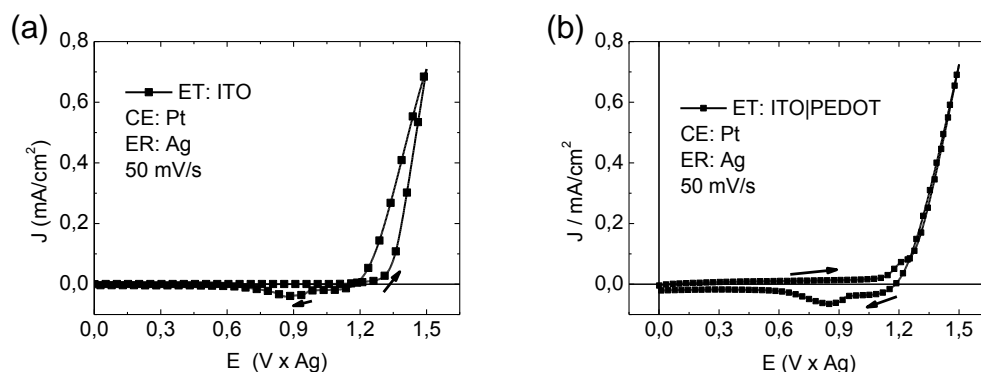


Figura 3.2 – Voltomograma de síntese do PBT em solução Me_4BF_4 0,1 mol/L e BT 0,05 mol/L em ACN a) ITO e b) ITO|PEDOT.

Após determinados os potenciais de oxidação do monômero, os filmes de PBT foram eletrodepositados pela síntese potenciostática sobre ET:ITO e ITO|PEDOT:PSS utilizando uma nova solução preparada conforme a seção 2.2.1.1. Foram eletrodepositados filmes de PBT com diferentes tempos de síntese e foram obtidos filmes de diferentes espessuras, medidas num perfilômetro.. Verificou-se que a espessura dos filmes depende da densidade de carga de oxidação, sendo este parâmetro utilizado para o controle da espessura dos filmes.

Na síntese potenciostática o sistema foi perturbado aplicando o potencial de oxidação predeterminado (Figura 3.2), gerando cátions iniciadores da polimerização conforme o esquema representado na Figura 1.10. Na Figura 3.3 representa a resposta elétrica desta perturbação. Em (a) aplicado o potencial de +1,3 V, com ET:ITO, e se observa que a densidade de corrente permaneceu em aproximadamente $0,3 \text{ mA/cm}^2$ por 17 s, tempo suficiente para atingir $Q_{\text{oxi}} = 4,3 \text{ mC/cm}^2$, obtendo um filme de PBT com espessura média de $30 \pm 4 \text{ nm}$. Após o tempo de síntese, o potencial foi invertido para o potencial de redução (desdopagem) do PBT (0,0 V) até corrente nula, obtendo o filme no estado semicondutor.

Em (b) ET: ITO|PEDOT|PSS, o potencial aplicado foi de +1,2V, e a densidade de corrente permaneceu em torno de $0,2 \text{ mA/cm}^2$ por 35 segundos, tempo suficiente para atingir $Q_{\text{oxi}} = 6,5 \text{ mC/cm}^2$. . A diferença da espessura do PEDOT:PSS|PBT e PEDOT:PSS, resultou em um filme de PBT com espessura média de $33 \pm 4 \text{ nm}$. Após o tempo de síntese, o potencial foi invertido para o potencial de redução

(desdopagem) do PBT (0,0 V) até corrente nula, obtendo o filme no estado semicondutor.

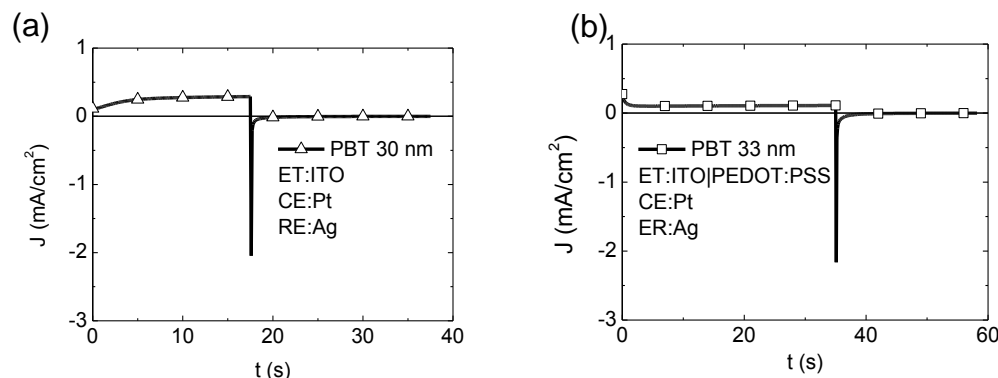


Figura 3.3 –Resposta elétrica da síntese potenciostática do PBT em ACN contendo Me_4BF_4 0,1 mol/L e BT 0,01 mol/L sobre: (a) ET: ITO aplicando potencial fixo de +1,3 V durante 17 segundos para obtenção de filme com espessura de média de 30 ± 4 nm. (b) ET:ITO|PEDOT:PSS aplicando potencial fixo de +1,2 V por 45 segundos para obtenção de filme com espessura média de 30 ± 4 nm.

A morfologia dos filmes de PBT foi analisada por AFM (modo dinâmico), obtendo a imagem da topografia e do contraste de fase da superfície dos filmes de ITO|PBT e ITO|PEDOT:PSS|PBT, respectivamente. Na Figura 3.4, é mostrada a topografia (a e b) e o sinal de contraste de fase (c e d). Os filmes obtidos ITO|PBT apresentaram rugosidade (*Root mean square* - R_{rms}) de 15 nm e para ITO|PEDOT:PSS|PBT R_{rms} de 6 nm. Os filmes ITO|PEDOT:PSS|PBT apresentaram menor rugosidade quando comparada aos filmes ITO|PBT. Os filmes de PEDOT:PSS, por possuírem menor rugosidade que o ITO tendem a manter a menor rugosidade, uma vez que a eletrossíntese tende a reproduzir a superfície do substrato.

As imagens de topografia revelam em (a) que o filme de PBT sobre ITO apresenta projeções do polímero de cerca de 90 nm (ponto claro), em (b) o filme de PBT sobre PEDOT:PSS apresentou elevações de 30 nm (pontos claros).

Estas características morfológicas podem influenciar nas propriedades elétricas do OPV de forma positiva em filmes rugosos, pois a interface entre o PBT e o C_{60} é maior (maior região ativa) se comparado com filmes menos rugosos, porém em filmes com elevações pode ocasionar recobrimento incompleto do PBT por C_{60} nas superfícies laterais da protuberância, ocasionando curto-circuito entre o PBT e o Al, alterando a eficiência do dispositivo.

ITO|PBT
PBT: 30 ± 4 nm
 R_{rms} : 15 nm

ITO|PEDOT:PSS|PBT
PBT: 33 ± 4 nm
 R_{rms} : 6 nm

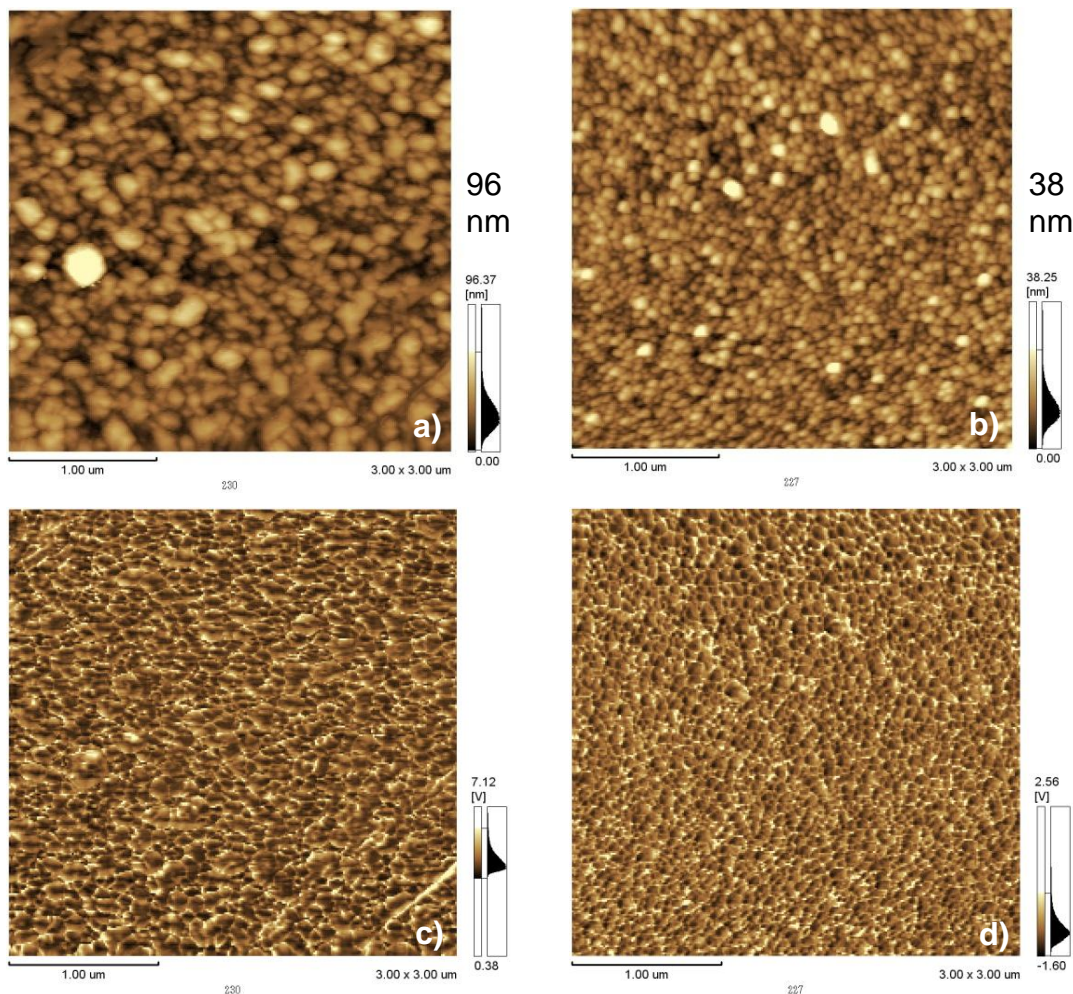


Figura 3.4 – Topografia do filme de PBT_{ACN}. (a) sobre ITO e (b) sobre ITO|PEDOT:PSS. Sinal de contraste de fase do filme de PBT na mesma região da topografia, (c) sobre ITO e (d) sobre ITO|PEDOT.

Na Figura 3.4 (c e d) são representadas as imagens de contraste de fase, obtidas simultaneamente nas mesmas regiões da topografia. Esta análise fornece informações sobre a viscoelasticidade da superfície do filme de PBT, indicando a homogeneidade superficial, caso o filme não esteja recobrindo o substrato será visualizado diferentes respostas do equipamento indicadas por diferentes cores na imagem. A análise do contraste de fase juntamente com a topografia fornece dados valiosos sobre a topografia do filme de PBT, como: ausência de falhas no recobrimento do substrato.

As amostras representadas na Figura 3.4 indicam filmes com morfologia homogênea e com recobrimento contínuo de eletrodo. Este recobrimento do eletrodo

é desejado, pois a presença de falha de recobrimento ocasiona curto-circuito no dispositivo.

Os dispositivos foram finalizados pela evaporação térmica à pressão reduzida ($< 5 \times 10^{-9}$ bar) de 30 nm C_{60} e de 60 nm de Al. A Figura 3.5 mostra as fotos, obtidos com câmera digital, dos dispositivos OPV finalizados: a) ITO|PBT_{ACN}|C₆₀|Al e b) ITO|PEDOT:PSS|PBT_{ACN}|C₆₀|Al.

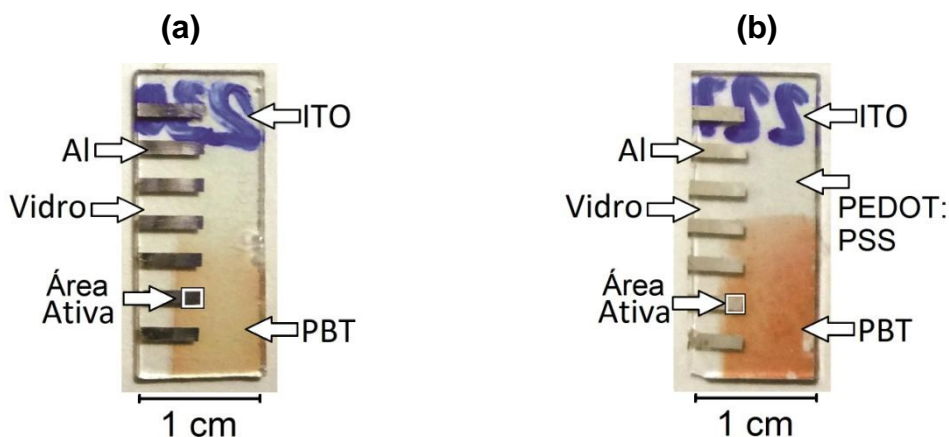


Figura 3.5 – Imagem dos dispositivos OPV representando uma área ativa do dispositivo. a) ITO|PBT_{ACN}|C₆₀|Al. b) ITO|PEDOT:PSS|PBT_{ACN}|C₆₀|Al.

3.1.1 IPCE:

Os dispositivos montados com PBT_{ACN} foram caracterizados pelo espectro dinâmico - IPCE. Na Figura 3.6, é apresentado o IPCE do dispositivo ITO|PBT_{ACN}|C₆₀|Al e o espectro de absorção do polímero. Através da sobreposição destes gráficos é possível verificar que a geração da fotocorrente ocorre na mesma região de absorção.

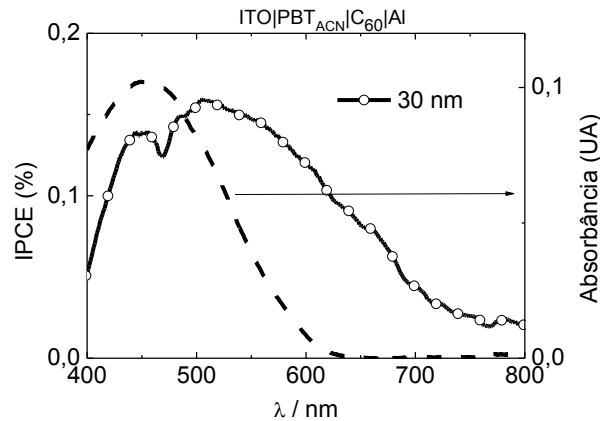


Figura 3.6 – Círculos abertos: IPCE do dispositivo ITO|PBT_{ACN}|C₆₀|Al. Linha tracejada: espectro de absorção do PBT_{ACN} utilizado no dispositivo.

O dispositivo ITO|PBT|C₆₀|Al apresentou um valor de IPCE amplo com máximo 0,15% na região de 500 nm. Devido ao baixo valor de fotocorrente do OPV, a contribuição do filme de C₆₀ torna-se evidente e o IPCE apresenta um deslocamento para a direita.

Na Figura 3.7 é representado o resultado do IPCE para o dispositivos ITO|PEDOT:PSS|PBT_{ACN}|C₆₀|Al com o espectro de absorção do PEDOT:PSS|PBT_{ACN}, este dispositivo também apresentou a geração da fotocorrente na mesma região de absorção do PBT, e o IPCE deste dispositivo foi de 1,9% em torno 500 nm.

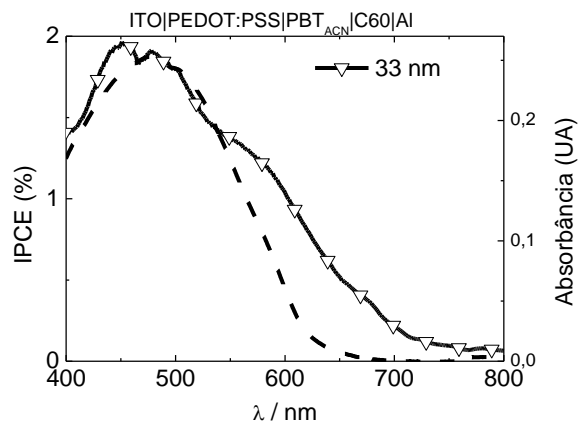


Figura 3.7 – Medidas de espectro dinâmico. Triângulos abertos: IPCE do dispositivo ITO|PEDOT:PSS|PBT_{ACN}|C₆₀|Al. Linha tracejada: espectro de absorção do PEDOT:PSS|PBT_{ACN} utilizado no dispositivo.

O IPCE aumenta para dispositivos com eletrodo modificado (ITO|PEDOT:PSS) justificado pelo fato do PEDOT:PSS aumentar a função trabalho

de eletrodo, auxiliando no transporte de buraco para o ITO. Este material é aceitador de buracos, ou seja: impede a transferência de elétrons para o ITO mantendo o campo elétrico dentro do dispositivo.

3.1.2 Curvas características J x V

Na Figura 3.8 é apresentada a curva J x V característica do dispositivo ITO|PBT_{ACN}|C₆₀|Al, os quadrados fechados representam a curva no escuro e os quadrados abertos sob iluminação de luz branca (simulador solar AM 1.5). Quando o dispositivo é iluminado apresenta tensão de circuito aberto (V_{oc}) de 0,15V e densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) de 0,07 mA/cm² e eficiência η de 0,002%.

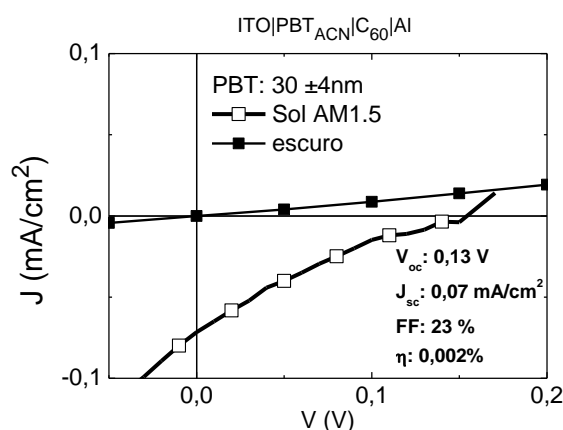


Figura 3.8 – Densidade de corrente por tensão. Quadrados fechados: no escuro e Quadrados abertos: sob luz branca 100 mW/cm², para o dispositivo ITO|PBT_{ACN}|C₆₀|Al.

Na Figura 3.9 é mostrada a curva J x V característica do dispositivo ITO|PEDOT:PSS|PBT_{ACN}|C₆₀|Al, (quadrados fechados) no escuro e os (quadrados abertos) sob iluminação de luz branca (AM1.5). Sob iluminação, o dispositivo apresentou V_{oc} de 0,41 V e J_{sc} de 0,44 mA/cm², com eficiência η de 0,043%.

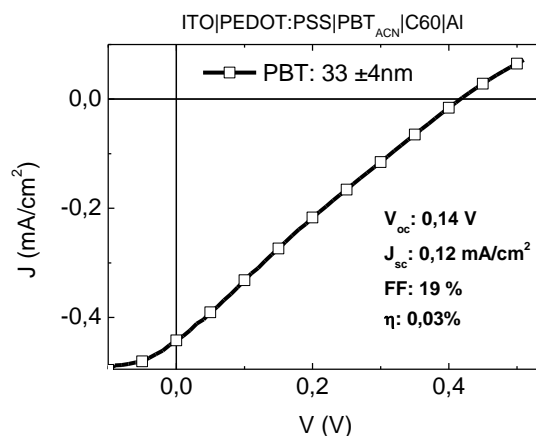


Figura 3.9 – Densidade de corrente por tensão (quadrados fechados) no escuro e (quadrados abertos) sob luz branca 100 mW/cm², para o dispositivo ITO|PEDOT:PSS|PBT_{ACN}|C60|Al.

Os resultados para os dispositivos fabricados utilizando PBT_{ACN} foram dispostos na Tabela 3.1 para melhor comparação dos resultados.

Tabela 3.1 – Resultados dos dispositivos: ITO|PBT_{ACN}|C₆₀|Al com camadas de PBT_{ACN} com espessura 30 ± 4 nm, e ITO| PEDOT:PSS|PBT_{ACN}|C₆₀|Al com camadas de PBT_{ACN} com espessura 33 ± 4 nm.

Dispositivo / Espessura PBT _{ACN} (nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	IPCE (%)
ITO PBT C ₆₀ Al 30 ± 4 nm	0,13	0,07	23	0,002	0,15
ITO PEDOT:PSS PBT C ₆₀ Al 33 ± 4 nm	0,41	0,44	23	0,043	1,90

V_{oc} = Tensão de circuito aberto. J_{sc}= corrente de curto circuito. FF = Fator de preenchimento. P_{max} = potência máxima. η = eficiência de conversão de potência.

A inclusão da camada de PEDOT|PSS aumenta a V_{oc} de 0,13 V para 0,41V, a J_{sc} de 0,07 para 0,44 mA/cm², resultando no aumento de aproximadamente 20 vezes na eficiência de conversão de potência.

3.2 PBT em meio aquoso ácido (HClO_4) – PBT_{aq}

Devido a insolubilidade do BT em HClO_4 (aq) em concentração de 5 mol/L, a mistura foi agitada em ultrassom. A agitação em ultrassom fornece energia ao sistema quebrando as gotículas em tamanhos menores formando uma emulsão metaestável. Uma foto da emulsão formada é apresentada na Figura 3.10.



Figura 3.10 – Emulsão de BT em solução aquosa de HClO_4 5 mol/L após agitação ultrassom.

A Figura 3.11 é uma adaptação da referência [61], e representa a eletrossíntese do PBT a partir de emulsões, sendo que a eletropolimerização ocorre diretamente nas gotículas próximas ao eletrodo. Em (a) é representada a aproximação de uma gotícula de monômero ao ET, ocorrendo a oxidação do monômero seguida da inserção de ânions e expulsão de cátions. Em (b) a combinação dos cátions radicais inicia a polimerização. Em (c) é representado o crescimento do polímero.

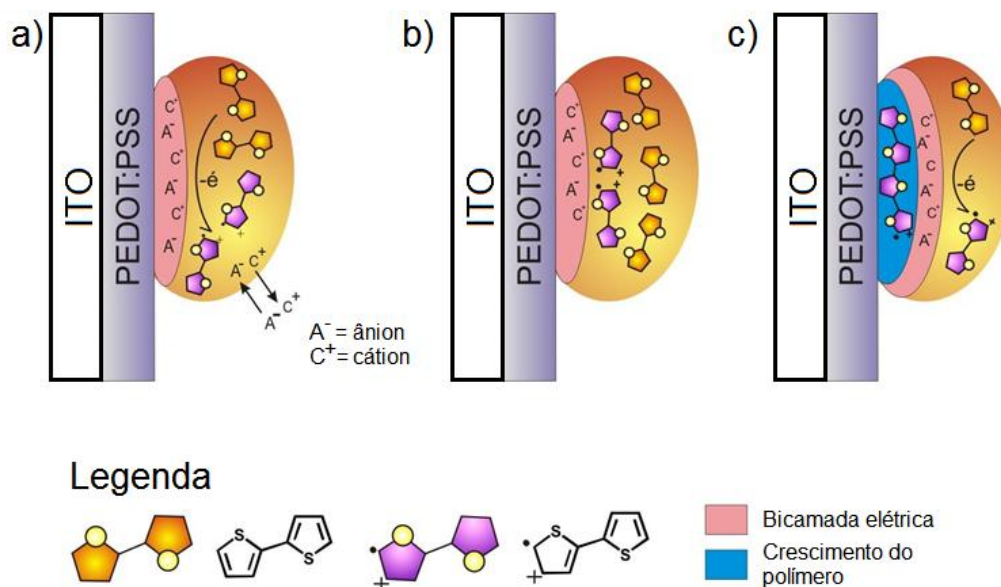


Figura 3.11 – Representação de uma gotícula de monômero em uma emulsão durante a eletropolimerização do BT. Inicialmente a gotícula aproxima-se do eletrodo de trabalho, neste caso ITO|PEDOT:PSS. (a) Oxidação do monômero. (b) Combinação dos cátions radicais. (c) Reinício do processo e crescimento do polímero. Esquema adaptado da referência [61].

Estudos adicionais sobre a caracterização e estabilidade desta emulsão devem ser realizados para melhor compreender o processo de eletrodeposição de emulsões.

Para determinar o potencial a ser utilizado nas eletrodeposições do PBT em meios aquoso foram realizadas voltametrias de síntese utilizando ET: ITO ou ITO|PEDOT:PSS, CE: Pt e o referência de Ag|AgCl (KCl saturado), imersos na emulsão.

Na Figura 3.12, são mostrados os gráficos das voltametrias cíclicas de síntese do PBT em solução preparada conforme a seção 2.2.1.2, para a determinação do potencial de oxidação do monômero em solução aquosa. Os processos anódicos sobre ITO (a) iniciaram em torno de +0,7 V e sobre ITO|PEDOT:PSS (b) em torno de +0,6 V sobre ITO|PEDOT:PSS. Estes processos foram atribuídos a oxidação do monômero sobre o ET e posterior polimerização. Para a eletrodeposição dos filmes de PBT foram atribuídos estes potenciais para ET: ITO e ITO:PEDOT respectivamente. A eletrossíntese voltamétrica sobre ITO|PEDOT:PSS (Figura 3.12.a) apresentou menor densidade de carga de oxidação quando comparado com a síntese sobre ITO (Figura 3.12.b), uma vez que a camada de PEDOT:PSS aumenta a resistência elétrica do eletrodo. A camada de

PEDOT:PSS também é eletroativa na região de síntese e a histerese observada pode ser causada pela participação de fenômenos eletroquímicos ocorridos nesta camada, como dopagem e desdopagem.

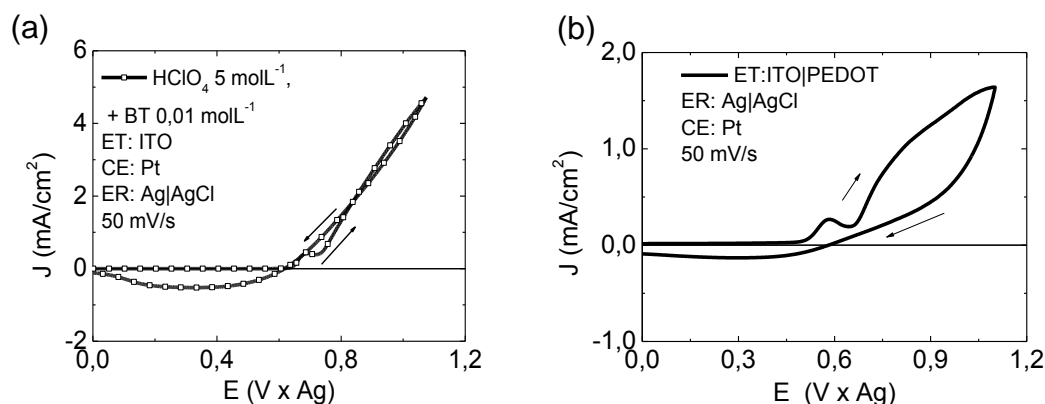


Figura 3.12 – Voltamograma cíclico de síntese do PBT em solução HClO_4 5 mol/L e BT 0,01 mol/L CE:Pt e ER:Ag|AgCl. (a) ET: ITO e (b) ET:ITO|PEDOT:PSS.

Foram eletrodepositados filmes de PBT em água com diferentes tempos de síntese e foram obtidos filmes de diferentes espessuras, medidas num perfilômetro. Verificou-se que a espessura dos filmes depende da densidade de carga de oxidação, sendo este parâmetro utilizado para o controle da espessura dos filmes.

Na Figura 3.13 é representada a eletrossíntese potencioestática de PBT_{aq} sobre ITO e ITO|PEDOT, utilizando a solução de síntese preparada na seção 2.2.1.2 e CE:Pt e ER: Ag|AgCl. Em (a) o sistema foi perturbado aplicando o potencial de +0,7 V, com ET:ITO durante 95 segundos para atingir a carga de oxidação de $14,5 \text{ mC/cm}^2$, obtendo um filme de PBT, na estrutura ITO|PBT, com espessura de $24 \pm 8 \text{ nm}$. Na mesma solução o potencial foi invertido para potencial de redução (desdopagem) do PBT 0,0 V (potencial nulo) até corrente nula.

Na Figura 3.13.b, uma nova eletrossíntese foi conduzida utilizando ITO|PEDOT:PSS como ET aplicando o potencial de +0,6 V durante 46 segundos, tempo necessário para atingir uma carga de oxidação de 4 mC/cm^2 obtendo um filme de PBT, na estrutura ITO|PEDOT:PSS|PBT, com espessura média de $21 \pm 11 \text{ nm}$. Em seguida, o potencial também foi invertido para potencial nulo (0,0 V) até corrente nula.

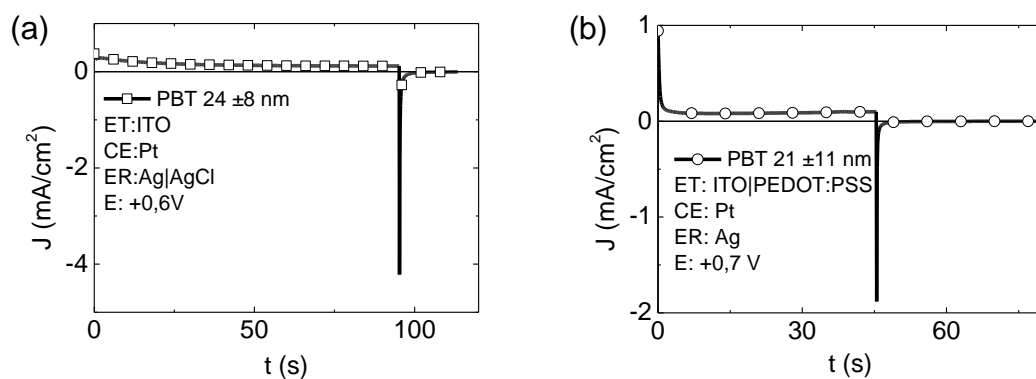


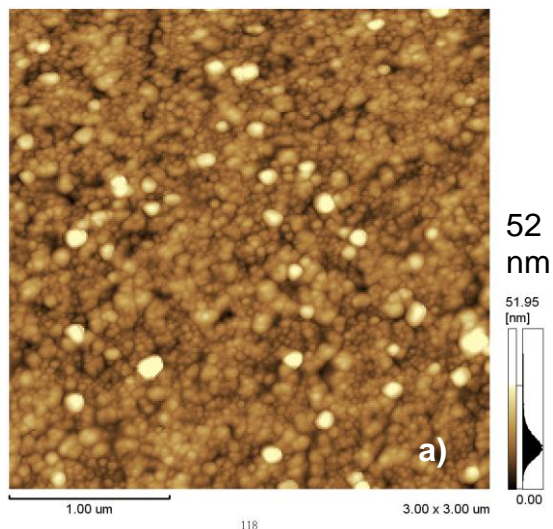
Figura 3.13 – Resposta elétrica da síntese potenciostática de PBT em HClO₄ 5 mol/L e BT 0,01 mol/L utilizando eletrodos CE:Pt e ER:Ag|AgCl. a) ET: ITO aplicando potencial fixo de +0,7V durante 95 segundos para obtenção de filme com espessura média de 24 \pm 8 nm. b) ET: ITO|PEDOT:PSS aplicando potencial fixo de +0,6 V por 45 segundos, para obtenção de filme com espessura média de 21 \pm 11 nm

Na Figura 3.14 são representadas as análises por AFM dos filmes de PBT_{aq}, em (a) sobre ITO apresentou R_{rms} de 7,7 nm e em (b) sobre ITO|PEDOT:PSS, R_{rms} de 3,7 nm. Os filmes de PBT sobre ITO|PEDOT:PSS apresentaram menor rugosidade em relação aos filmes obtidos sobre ITO. O filme de PEDOT:PSS reduz a rugosidade do ITO, produzindo filmes de PBT menos rugosos quando comparados com filmes eletrodepositados sobre ITO.

ITO|PBT

Espessura: 24 ± 9 nm

$R_{rms} = 7.7$ nm



ITO|PEDOT:PSS|PBT

Espessura: 21 ± 10 nm

$R_{rms} = 3.7$ nm

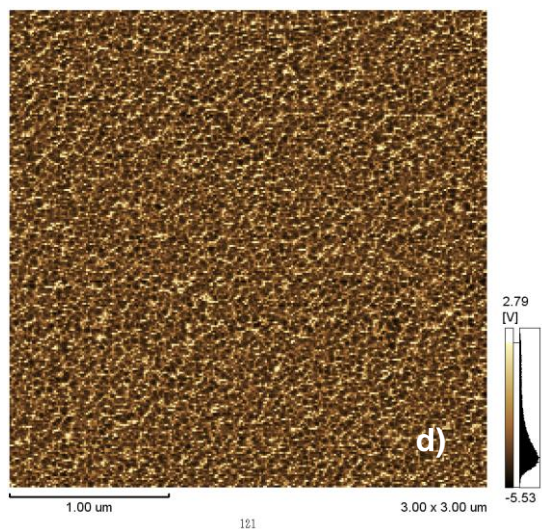
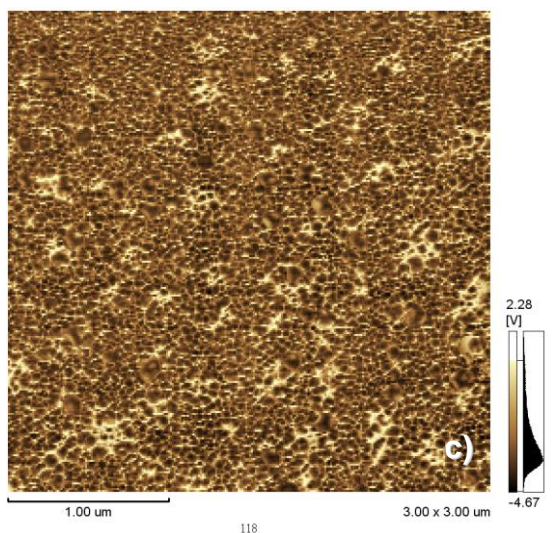
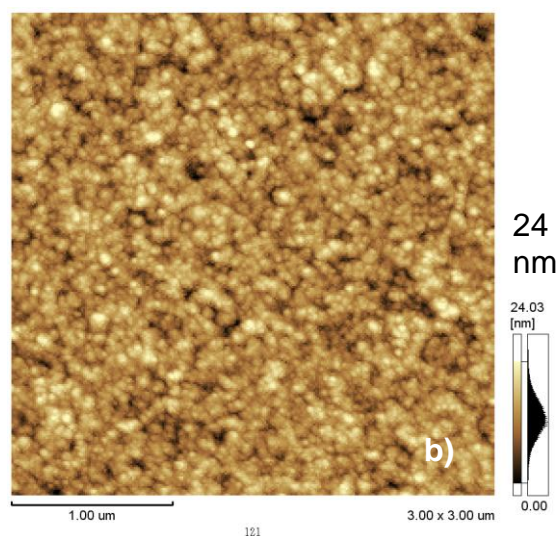


Figura 3.14 - Topografia do filme de PBT_{aq} a) sobre ITO e b) sobre ITO|PEDOT:PSS. Sinal de fase na mesma região da topografia de PBT_{aq}, c) sobre ITO e d) sobre ITO|PEDOT.

Os filmes de PBT sobre ITO apresentaram projeções (pontos claros) de 50 nm que influenciam na eficiência do OPV, aumentando área da região ativa, porém se estas projeções não forem recobertas pela camada de 30 nm de C₆₀ poderá ocorrer curto circuito entre o PBT e o Al.

Não foram observadas protuberâncias significativas nos filmes de PBT sobre PEDOT:PSS.

Na Figura 3.14 (c) e (d) o contraste de fase revelou filmes contínuos e homogêneos em ambos os casos.

Os dispositivos foram finalizados pela evaporação térmica à vácuo de uma camada de 30 nm de C_{60} e uma camada de 60 nm de Al.

Na Figura 3.15 é mostrada uma foto, obtida por câmera digital, dos dispositivos OPV utilizados para comparação.

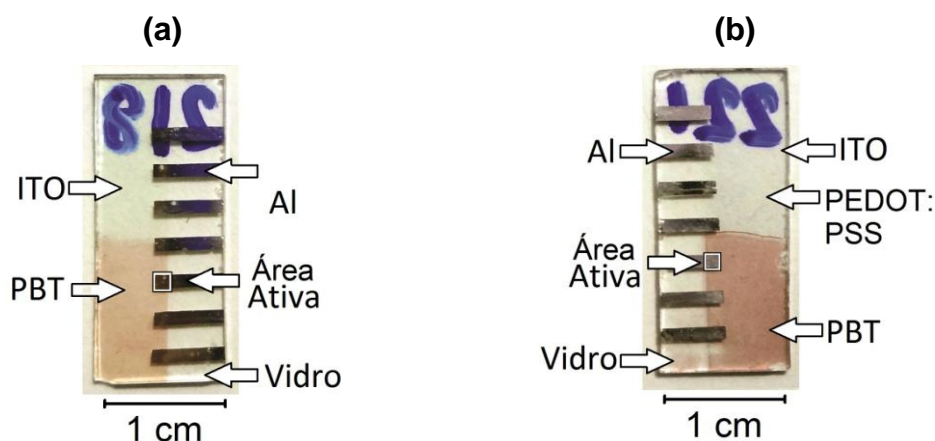


Figura 3.15 – Imagem dos dispositivos OPV com detalhe da representação uma área ativa do dispositivo. a) ITO|PBT_{aq}|C₆₀|Al. b) ITO|PEDOT:PSS|PBT_{aq}|C₆₀|Al.

3.2.1 Medidas de IPCE:

Na Figura 3.16, é apresentado o IPCE do dispositivo ITO|PBT_{aq}|C₆₀|Al e o espectro de absorção do polímero. O dispositivo apresentou um valor máximo 1,3% em torno de 450 nm.

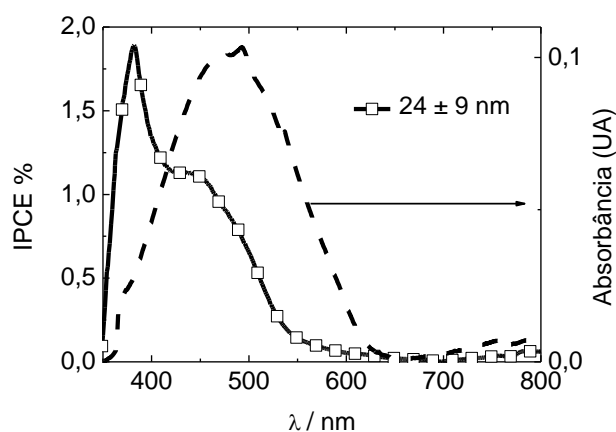


Figura 3.16 - Medidas de espectro dinâmico. (triângulos abertos) IPCE do dispositivo ITO|PBT(aq)|C₆₀|Al, (linha tracejada) espectro de absorção do PBT utilizado no dispositivo.

Na Figura 3.17, é mostrado a sobreposição do IPCE do dispositivo ITO|PEDOT:PSS|PBT_{aq}|C₆₀|Al e o espectro de absorção do PEDOT:PSS|PBT. O IPCE ficou em aproximadamente 22% em torno de 500 nm para o dispositivos ITO|PEDOT:PSS|PBT_{aq}|C₆₀|Al.

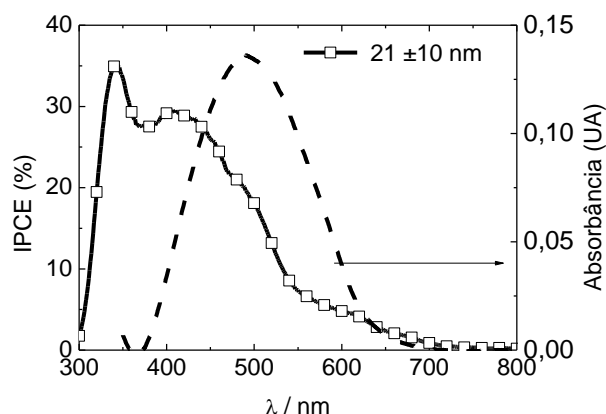


Figura 3.17 - Medidas de espectro dinâmico. (quadrados abertos) IPCE do dispositivo ITO|PEDOT:PSS|PBT(aq)|C₆₀|Al, e (linha tracejada) espectro de absorção do PEDOT:PSS|PBT utilizado no dispositivo.

Este alto valor de IPCE pode ser explicado pela espessura estar próxima ao comprimento de difusão do éxciton no polímero (~10 nm), sendo maior a probabilidade de separação das cargas, além do fato do PEDOT:PSS bloquear os elétrons de serem transferidos para o ITO, mantendo o campo elétrico entre os eletrodos, favorecendo a separação do par elétron-buraco.

Caracterizações químicas estruturais do polímero devem ser realizadas para compreender este alto valor de IPCE.

3.2.2 Curvas características J x V

Em condições de iluminação branca AM1.5 100mW/cm² foram obtidas as curvas características J x V. Na Figura 3.18 é mostrada a curva característica dos dispositivos ITO|PBT_{aq}|C₆₀|Al, o dispositivo apresentou V_{oc} de 0,14V e J_{sc} de 0,12 mA/cm².

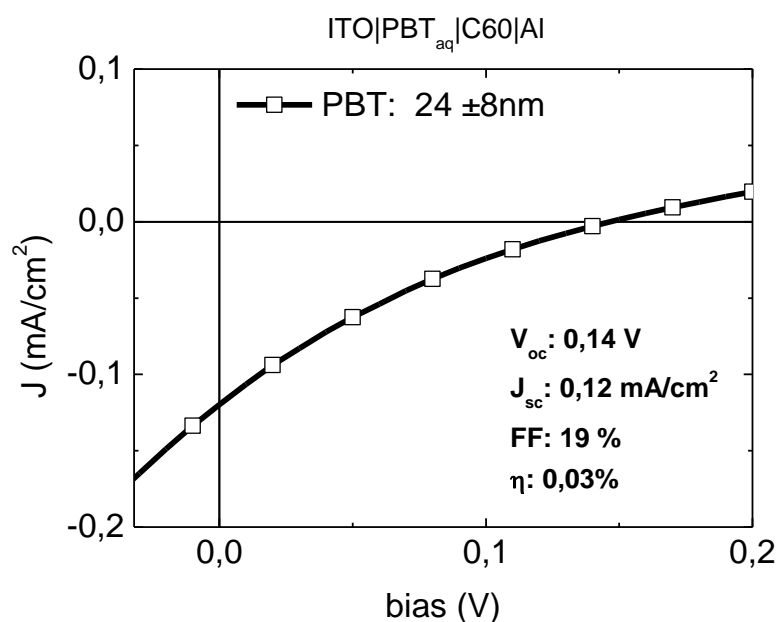


Figura 3.18 - Densidade de corrente por tensão (quadrados abertos) sob luz branca, para o dispositivo ITO|PBT_{aq}|C60|Al.

Para o dispositivo ITO|PEDOT:PSS|PBT_{aq}|C60|Al iluminado em luz branca 100 mW/cm² (Figura 3.19) o dispositivo apresentou V_{oc} de 0,39V e J_{sc} de 1,6 mA/cm². Este dispositivo apresentou uma eficiência de conversão de potência de 0,3% e um fator de preenchimento de 48%. Os resultados foram apresentados na Tabela 3.3. Estes dispositivos (ITO|PEDOT:PSS|PBT_{aq}|C60|Al) apresentaram uma alta eficiência de conversão, quando comparado aos demais meios de eletrossíntese estudados.

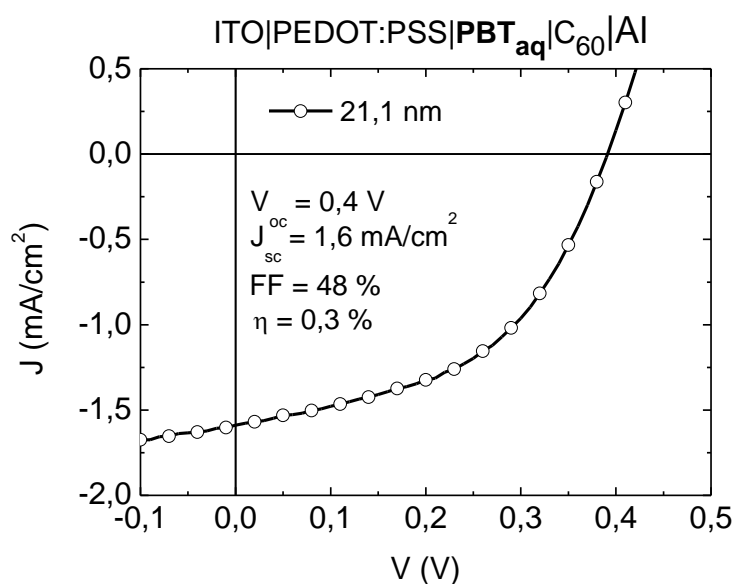


Figura 3.19 - Densidade de corrente por tensão sob luz branca 100 mW/cm², para o dispositivo ITO|PEDOT:PSS|PBT_{aq}|C60|Al.

Tabela 3.2 – Resultados dos dispositivos OPV: ITO|PBTaq|C60|Al com camadas de PBT(aq) com espessura 24 ± 8 nm, e ITO|PEDOT:PSS|PBTaq|C60|Al com camadas de PBT (aq) com espessura 21 ± 10 nm.

Dispositivo / Espessura PBT nm	V_{oc} (V)	J_{sc} mA/cm^2	FF (%)	η (%)	IPCE (%)
ITO PBT C ₆₀ Al 24 \pm 8 nm	0,14	0,12	19	0,03	1,3
ITO PEDOT:PSS PBT C ₆₀ Al 21 \pm 10 nm	0,39	1,60	48	0,30	22

V_{oc} = Tensão de circuito aberto. J_{sc} = corrente de curto circuito. FF = Fator de preenchimento. P_{max} = potência máxima. η = eficiência de conversão de potência.

Os dispositivos OPV ITO|PEDOT:PSS|PBT_{aq}|C₆₀|Al apresentaram eficiência de conversão de potência de 0,3%, que pode ser justificado pela espessura da camada ativa estar próximo do comprimento de difusão do éxciton.

Devido a alta reatividade do cátion-radical com moléculas de água, não se esperaria um valor de $\eta = 0,3\%$, sendo assim, este é um método de síntese promissor, merecendo uma melhor investigação na estrutura química do polímero. Este resultado pode indicar uma baixa concentração de água dentro das gotículas de BT favorecendo a formação de um filme de PBT com propriedades desejáveis para aplicação em dispositivos OPV.

3.3 PBT em líquido iônico – PBT_{BFEE}

Uma das vantagens em utilizar líquido iônico para síntese eletroquímica do PBT é o fato de ser um solvente com alta condutividade iônica, não sendo

necessário acrescentar eletrólito suporte. A solução utilizada na voltametria e na eletrodeposição potencioestática foi preparada conforme a seção 2.2.1.3.

Para determinar o potencial de oxidação do BT em BFEE, foram realizadas voltametrias cíclicas na solução da síntese, utilizando o ET:ITO ou ITO|PEDOT:PSS e CE:Pt e ER: Ag. A taxa de variação do potencial foi 50 mV/s.

A Figura 3.20 representa os voltamogramas cíclicos de síntese do PBT para determinação dos potenciais de oxidação do monômero do BT em BFEE, utilizando ITO e ITO|PEDOT:PSS como ET. Observa-se que os processos anódicos iniciaram em +0,6V atribuídos a oxidação do monômero e consequente polimerização do BT sobre o (a) ITO e o (b) ITO|PEDOT:PSS, sendo utilizados este potencial para as sínteses potencioestáticas de PBT_{BFEE}.

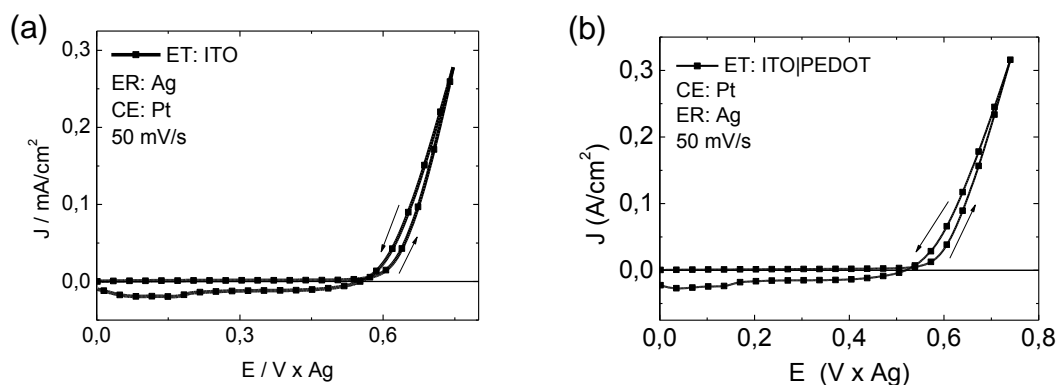


Figura 3.20 – Voltamograma cíclico de síntese do PBT em BFEE contendo BT 0,01 mol/L, CE:Pt e ER:Ag|AgCl. a) ET:ITO e b) ET:ITO|PEDOT:PSS.

Foram eletrodepositados filmes de PBT em BFEE com diferentes tempos de síntese e foram obtidos filmes de diferentes espessuras. Verificou-se que a espessura dos filmes depende da densidade de carga de oxidação, sendo este parâmetro utilizado para o controle da espessura dos filmes.

A eletrodeposição de PBT (Figura 3.21) ocorreu diretamente sobre os eletrodos de (a) ITO e (b) ITO|PEDOT:PSS, aplicando o potencial constante de +0,6 V por 80 s e 105 s, tempo necessário para atingir uma carga de oxidação de 7 e 5 mC/cm², ou seja, a obtenção dos filmes com espessura 39 ± 11 nm e 42 ± 11 nm, respectivamente. Na mesma solução o potencial foi invertido para o potencial de redução do PBT (0,0 V) até corrente nula, seguido de um condicionamento em solução de Me₄NBF₄ 0,1 mol/L em ACN, e aplicado potencial de +0,5V. Os filmes foram lavados com ACN e tratados na estufa à vácuo a 100° C por 20 minutos.

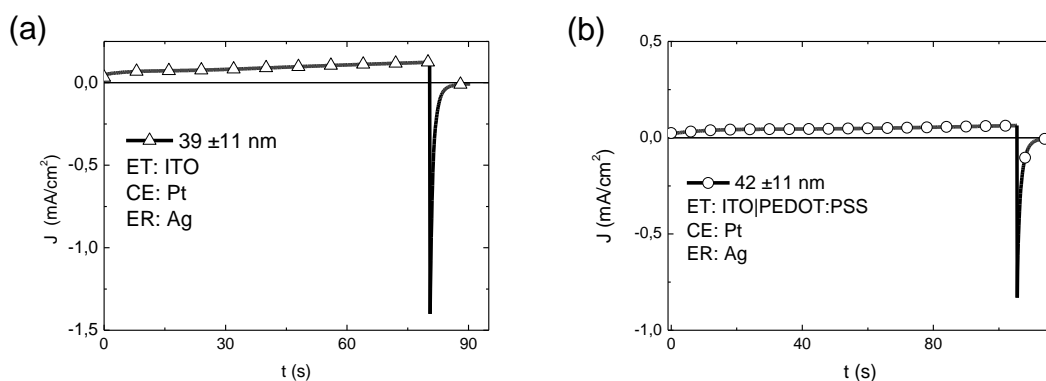


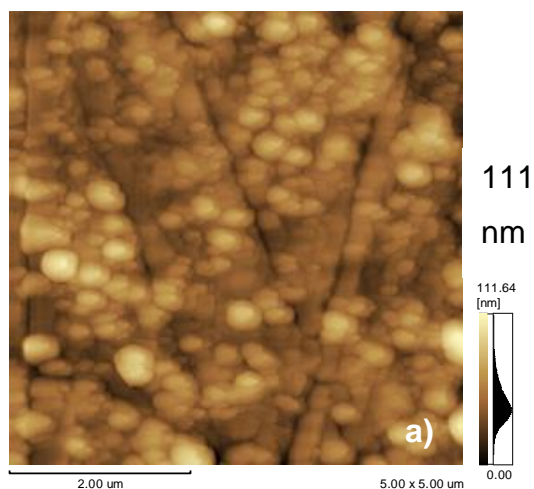
Figura 3.21 – Resposta elétrica da síntese potencioestática de PBT_{BFEE} . BT 0,01 mol/L utilizando eletrodos CE:Pt e ER:Ag. a) ET:ITO, $E = +0,6$ V por 80 segundos (espessura do PBT = 39 ± 11 nm). b) ET: ITO|PEDOT:PSS, $E = +0,6$ V por 105 segundos (espessura do PBT = 42 ± 11 nm).

A morfologia dos filmes foi analisada por AFM. A Figura 3.22 está representada a imagem da topografia: a) ITO|PBT com R_{rms} de 11 nm e b) ITO|PEDOT:PSS|PBT com R_{rms} de 28 nm. Os filmes apresentam irregularidades na altura, com protuberâncias de 180 nm acima do esperado para ITO|PEDOT:PSS|PBT. As laterais destas projeções podem não ser totalmente cobertas pelo C_{60} e causar curto-circuito entre o PBT e o Al, comprometendo a eficiência do dispositivo.

ITO|PBT

PBT: 39 ± 11 nm

$R_{rms} = 11$ nm



ITO|PEDOT:PSS|PBT

PBT: 42 ± 11 nm.

$R_{rms} = 28$ nm

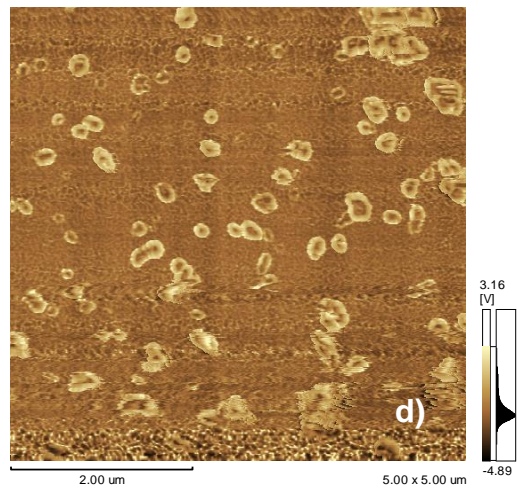
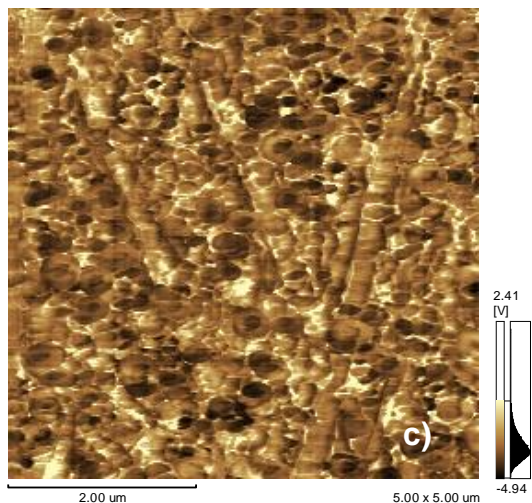
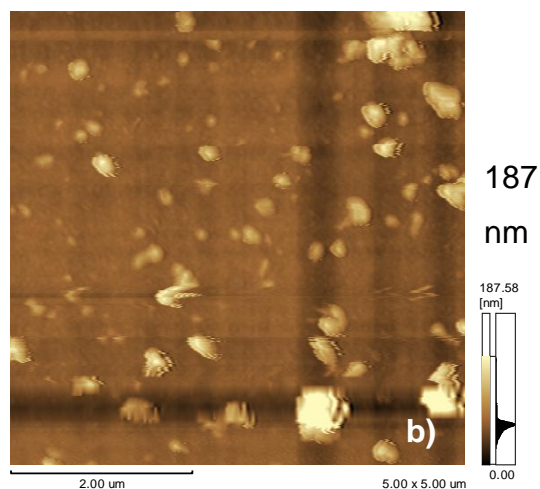


Figura 3.22 - Topografia do filme de PBT_{BFE}: a) sobre ITO e b) sobre ITO|PEDOT:PSS. Sinal de fase na mesma região da topografia PBT_{BFE}: c) e d) respectivas imagens de contraste de fase de PBT sobre ITO e ITO|PEDOT:PSS .

Na Figura 3.22 (c e d) evidenciam a presença de uma fase, ou seja, em ambos os casos os filmes de PBT recobriram o substrato ITO e ITO|PEDOT:PSS, respectivamente. O filme ITO|PBT apresentou orientações na amostra que podem ser uma evidência de riscos sobre o ITO antes da eletrodeposição, ou sobre o PBT após a formação do filme.

Os dispositivos foram finalizados pela evaporação térmica de 30 nm de C₆₀ e 60 nm de Al. Resultando nas estruturas ITO|PBT|C₆₀|Al e ITO|PEDOT:PSS|PBT|C₆₀|Al, representados na Figura 3.23 (a e b), respectivamente.

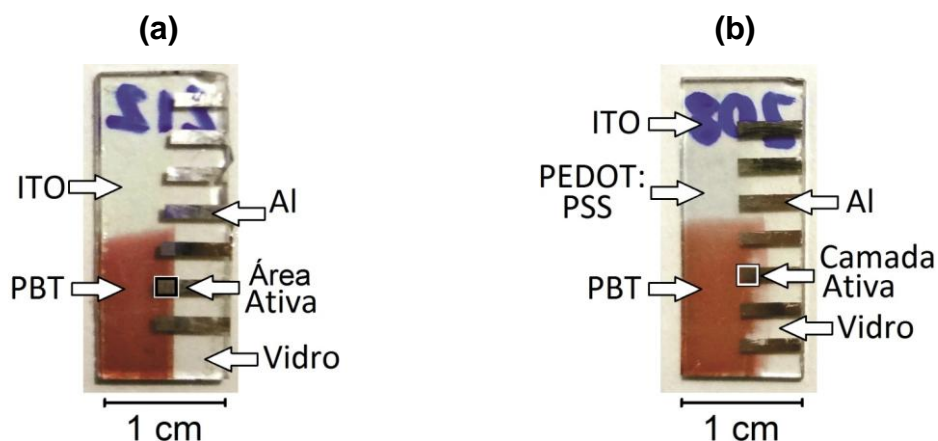


Figura 3.23 – Imagem dos dispositivos OPV onde é representada a área ativa do dispositivo. a) ITO|PBT_{BFEE}|C₆₀|Al. b) ITO|PEDOT:PSS|PBT_{BFEE}|C₆₀|Al.

3.3.1 Medidas de IPCE:

Na Figura 3.24, é apresentado o IPCE do dispositivo ITO|PBT_{BFEE}|C₆₀|Al, e o espectro de absorção. O dispositivo apresentou um amplo valor de IPCE de 3,5% em torno de 500 nm.

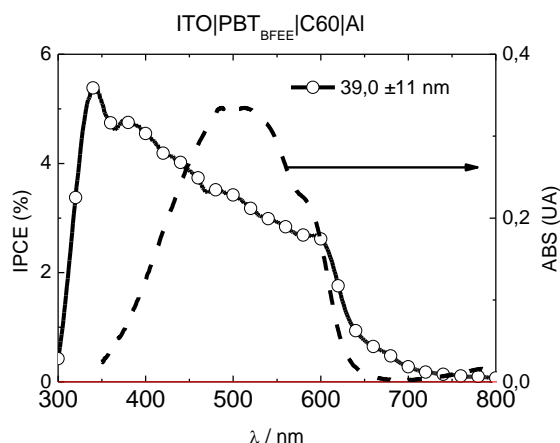


Figura 3.24 – Medidas de espectro dinâmico. Círculos abertos: IPCE do dispositivo ITO|PBT_{BFEE}|C₆₀|Al, e Linha tracejada: espectro de absorção do PBT_{BFEE} utilizado no dispositivo.

Na Figura 3.25 é mostrado o espectro de absorção de PEDOT:PSS|PBT_{BFEE} e o IPCE. Com valor do IPCE de 9% em torno de 500 nm para o dispositivos ITO|PEDOT:PSS|PBT_{BFEE}|C₆₀|Al.

Pela sobreposição dos espectros de absorção e IPCE, foi possível verificar que a fotocorrente está sendo gerada na mesma região de absorção do PBT.

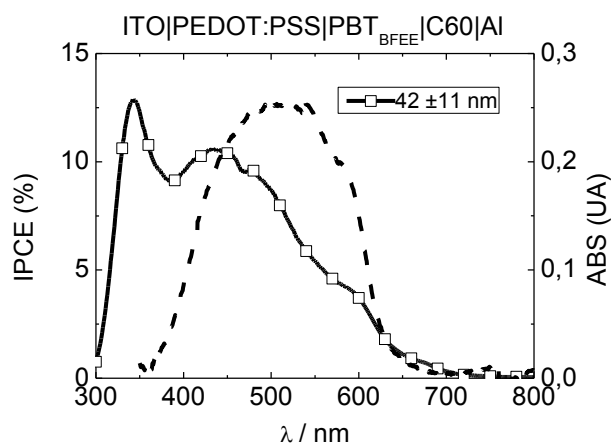


Figura 3.25 - Medidas de espectro dinâmico. Quadrados abertos: IPCE do dispositivo ITO|PEDOT:PSS|PBT_{BFEE}|C60|Al, e Linha: espectro de absorção do PEDOT:PSS|PBT_{BFEE} utilizado no dispositivo.

As curvas $J \times V$ características foram obtidas em condições de iluminação de luz branca AM1.5 100 mW/cm² para os dispositivos ITO|PBT_{BFEE}|C60|Al e ITO|PEDOT:PSS|PBT_{BFEE}|C60|Al, na Figura 3.26 e na Figura 3.27 respectivamente.

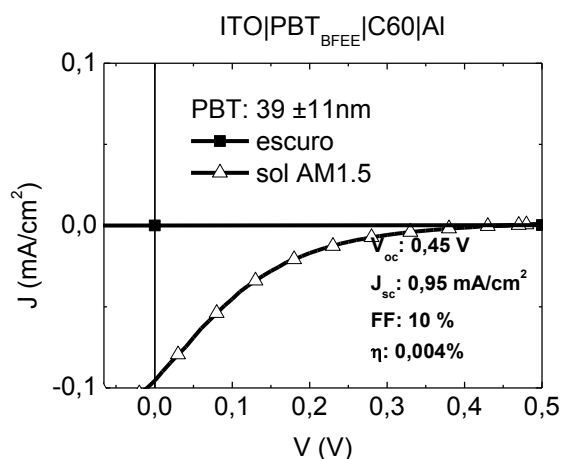


Figura 3.26 - Densidade de corrente por tensão sob luz branca A.M1.5 100 mW/cm², para o dispositivo ITO|PBT_{BFEE}|C60|Al.

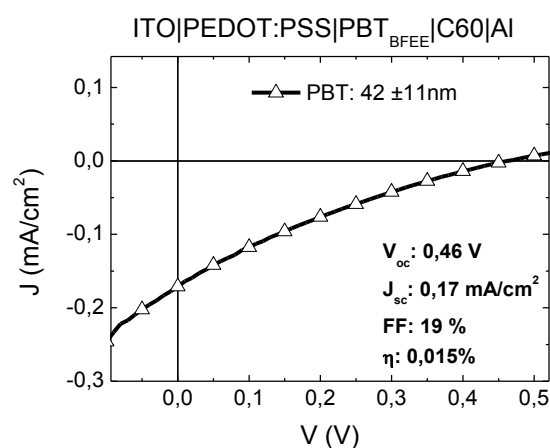


Figura 3.27 - Densidade de corrente por tensão sob luz branca A.M1.5 100 mW/cm², para o dispositivo ITO|PEDOT:PSS|PBT_{BFEE}|C60|Al.

Os resultados para ITO|PBT_{BFEE}|C60|Al e ITO|PEDOT:PSS|PBT_{BFEE}|C60|Al foram dispostos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Resultados dos dispositivos OPV: ITO|PBT|C60|Al com camadas de PBT_{BFEE} com espessura 39 ± 11 nm, e ITO|PEDOT:PSS|PBT|C60|Al com camadas de PBT_{BFEE} com espessura 42 ± 11 nm.

Dispositivo / Espessura PBT nm	V _{oc} (V)	J _{sc} mA/cm ²	FF (%)	P _{max} mW/cm ²	η (%)	IPCE (%)
ITO PBT C60 Al 39 ± 11 nm	0,45	0,95	10	4,4E-3	0,004	3,5
ITO PEDOT:PSS PBT C60 Al 42 ± 11 nm	0,46	0,17	19	1,5E-2	0,015	9,0

V_{oc} = Tensão de circuito aberto. J_{sc} = corrente de curto circuito. FF = Fator de preenchimento. P_{max} = potência máxima. η = eficiência de conversão de potência.

3.4 Comparação dos filmes de PBT sobre ITO

Nesta seção serão analisados os resultados obtidos dos filmes de PBT sintetizados nos diferentes meios de eletrossíntese: orgânico (ACN), aquoso (HClO_4 5 mol/L) e líquido iônico (BFEE) ao utilizar o ET: ITO. Nas condições estudadas ocorreu uma redução do potencial de oxidação do BT de +1,3, +0,7 para +0,6 eV em meio orgânico, aquoso e líquido iônico, respectivamente. Esta redução pode ser explicada pela estabilização do cátion radical intermediário, que favorece sua formação. Ácidos de Lewis reduzem a ressonância do anel de bitiofeno, facilitando a retirada do elétron (*i.e.* menor potencial de oxidação).

Os filmes de PBT sobre ITO apresentaram rugosidade estimada por AFM, com R_{rms} 15, 8 e 11 nm, respectivamente para as eletrodeposições em ACN, HClO_4 e BFEE. As imagens de AFM mostraram que os filmes de PBT obtidos em meio aquoso e orgânico apresentaram elevações de 50 e 90 nm respectivamente.

Na Figura 3.28 foram sobrepostos os espectros de absorção normalizados, em que os filmes apresentaram um deslocamento para comprimentos de onda maiores na ordem: $\text{ACN} < \text{HClO}_4 < \text{BFEE}$; implicando em uma E_g crescente de: $\text{BFEE} < \text{HClO}_4 < \text{ACN}$, indicando comprimentos de conjugação efetiva do PBT na mesma sequência ($\text{BFEE} < \text{HClO}_4 < \text{ACN}$).

Outros parâmetros como mobilidade dos portadores de carga e resistência elétrica no dispositivo deverão ser analisados para melhor compreender estes resultados.

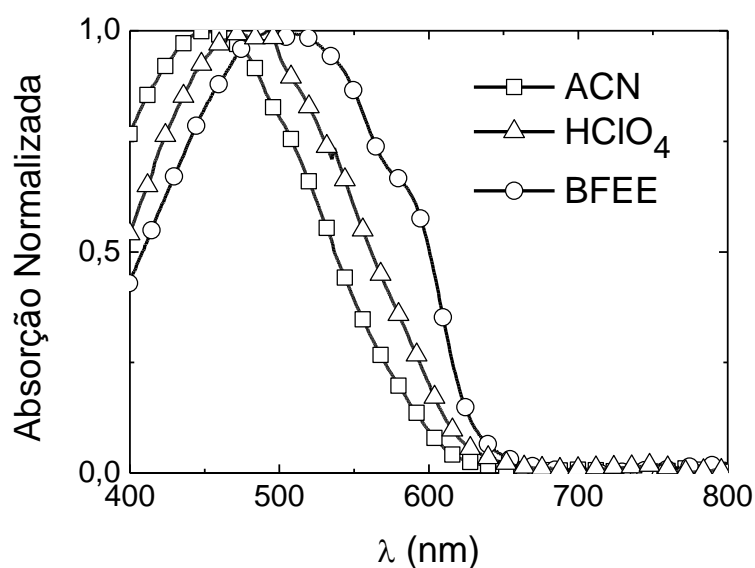


Figura 3.28 – Espectros de absorção no visível para os filmes ITO|PBT eletrodepositado em meio:.

(□) ACN, (Δ) aquoso e (○)BFEE

Na Tabela 3.4 estão dispostos os resultados obtidos para dispositivos OPV na estrutura ITO|PBT|C₆₀|Al que foram eletrodepositados em diferentes meios. O filme de PBT que apresentou melhor eficiência de conversão de potência nestas condições foi o eletrossintetizados em meio aquoso.

Tabela 3.4 – Propriedade elétrica e óptica dos dispositivos OPV: ITO|PBT|C₆₀|Al, com PBT eletrodepositado em meio orgânico, aquoso e líquido iônico.

Dispositivo / Espessura PBT (nm)		V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	IPCE (%)
ACN	ITO PBT C ₆₀ Al					
	30 ±4 nm	0,13	0,07	23	0,002	0,1
H ₂ O	ITO PBT C ₆₀ Al					
	24 ±8 nm	0,14	0,12	19	0,030	1,3
BFEE	ITO PBT C ₆₀ Al					
	39 ±11 nm	0,45	0,95	10	0,004	3,5

Voc = Tensão de circuito aberto. Jsc= corrente de curto circuito. FF = Fator de preenchimento. Pmax = potência máxima. η = eficiência de conversão de potência.

Analisando a Tabela 3.4, todos os dispositivos OPV com filme de PBT eletrodepositado diretamente sobre ITO apresentaram baixo fator de preenchimento e eficiência de conversão de potência.

3.5 Comparação dos filmes de PBT sobre ITO|PEDOT:PSS

Nos casos estudados, o potencial necessário para a oxidação do BT foi menor sobre ITO|PEDOT:PSS quando comparado com o potencial de oxidação do monômero sobre ITO, nas eletrodeposições em meio orgânico (ACN), aquoso (HClO_4 5 mol/L) e líquido iônico (BFEE).

Quando comparada as eletrodeposições sobre ITO|PEDOT:PSS, ocorreu a mesma tendência encontrada nas eletrodeposições sobre ITO, uma redução do potencial de oxidação do BT de +1,2 V, para acetonitrila e +0,6 V para o meio aquoso e líquido iônico.

Na Figura 3.29 é apresentada a sobreposição dos espectros de absorção das estruturas ITO|PEDOT:PSS|PBT, observa-se semelhança entre os filmes de PBT obtidos em meio ácido e ACN. Para os filmes obtidos em BFEE apresentaram uma sobreposição das bandas de absorção, o deslocamento para comprimentos de onda maiores evidencia maiores comprimentos de conjugação efetiva, porém não foram observadas melhores eficiências de conversão. Outros parâmetros como mobilidade dos portadores de carga e resistência elétrica no dispositivo deverão ser analisados para melhor compreender estes resultados.

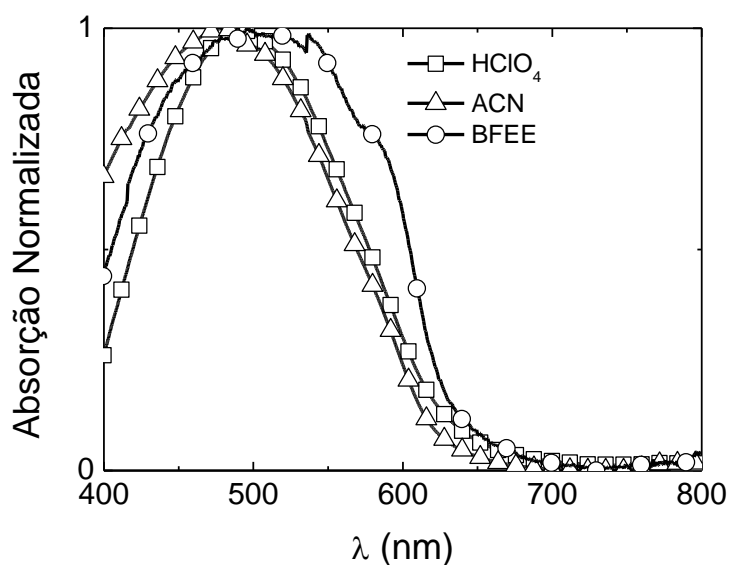


Figura 3.29 - Espectros de absorção visível para os filmes ITO|PEDOT:PSS|PBT eletrodepositado em meio: (□)aquoso, (Δ) ACN e (○)BFEE

Na Tabela 3.5 é apresentado o resumo das propriedades elétricas e ópticas para os dispositivos ITO|PEDOT:PSS|PBT|C₆₀|Al com PBT eletrodepositado nos 3 meios diferentes. Nestas condições, com a inclusão de uma camada 30 nm de PEDOT:PSS, o V_{oc} permaneceu em aproximadamente +0,4 V. O dispositivo em meio aquoso apresentou maior J_{sc} (1,6 mA/cm²) e maior FF (48%), obtendo a maior eficiência de conversão e maior IPCE.

Tabela 3.5 – Propriedade elétrica e óptica dos dispositivos OPV: ITO|PEDOT:PSS|PBT|C₆₀|Al, com PBT eletrodepositado em meio orgânico, aquoso e líquido iônico.

	Dispositivo / Espessura PBT (nm)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	IPCE (%)
ACN	ITO PEDOT:PSS PBT C ₆₀ Al					
	33 ±4 nm	0,41	0,44	23	0,04	1,9
H ₂ O	ITO PEDOT:PSS PBT C ₆₀ Al					
	21 ±10 nm	0,39	1,6	48	0,30	22
BFEE	ITO PEDOT:PSS PBT C ₆₀ Al					
	42 ±11 nm	0,46	0,17	19	0,01	9,0

V_{oc} = Tensão de circuito aberto. J_{sc}= corrente de curto circuito. FF = Fator de preenchimento. P_{max} = potência máxima. η = eficiência de conversão de potência.

Para comparar o dispositivo utilizando PBT eletrodepositado em meio orgânico com o obtido em meio aquoso, foi eletrodepositado um filme de PBT em ACN com espessura semelhante ao eletrodepositado em meio aquoso: o dispositivo OPV na configuração ITO|PEDOT:PSS|PBT_{ACN}|C₆₀|Al, com uma espessura de PBT de 23 ±3 nm.

Na Figura 3.30 está representada (a) a curva característica J x V sob iluminação AM1.5 e (b) o IPCE. A redução da espessura de 33 para 23 nm causou um aumento na J_{sc} de 0,4 para 1,0 mA/cm². A redução aumentou também o fator de preenchimento de 23 para 44%, ocasionando uma eficiência de conversão de 0,04 para 0,2%. Em b) a redução da espessura do filme de PBT também aumentou o

IPCE de 3% para 13% em torno de 500 nm. Os resultados de V_{oc} , J_{sc} , FF e η , estão dispostos na Tabela 3.6.

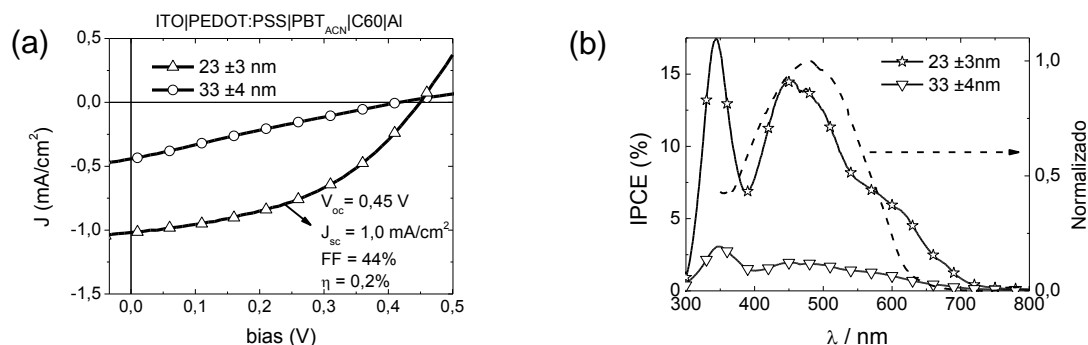


Figura 3.30 – Dispositivo OPV ITO|PEDOT:PSS|PBT|C₆₀|Al com diferentes espessura de PBT eletrodepositados em ACN (23 ± 3nm e 33 ± 4nm). a) curva característica J x V e b) IPCE.

Tabela 3.6 – Resultados para OPV ITO|PEDOT:PSS|PBT|C₆₀|Al com PBT eletrodepositado em em ACN.

Dispositivo / Espessura PBT nm	V_{oc} (V)	J_{sc} mA/cm ²	FF (%)	η (%)	IPCE (%)
ITO PEDOT:PSS PBT C ₆₀ Al 33 ± 4 nm	0,41	0,4	23	0,04	1,9
ITO PEDOT:PSS PBT C ₆₀ Al 23 ± 3 nm	0,44	1,0	44	0,20	12

V_{oc} = Tensão de circuito aberto. J_{sc} = corrente de curto circuito. FF = Fator de preenchimento. P_{max} = potência máxima. η = eficiência de conversão de potência.

A redução da espessura do filme de PBT em meio orgânico de 33 para 23 nm, ocasionou uma melhora no desempenho do dispositivo OPV, sendo que a espessura está muito próximo da espessura ativa no dispositivo, ou seja: a redução da recombinação de pares elétron-buraco fora da região ativa.

Foram também montados dispositivos com PBT obtido em BFEE com espessura próxima de 20 nm, porém as eletrodeposições de PBT estudadas em BFEE não apresentaram boas características elétricas e ópticas para dispositivos OPV, sendo os demais resultados semelhantes aos apresentados anteriormente. Outras características como mobilidade devem ser obtidas para melhor compreender estes resultados.

4 CONCLUSÃO

Foram sintetizados eletroquimicamente finos filmes de PBT com espessura em torno de 20 nm sobre ITO e ITO|PEDOT:PSS utilizando a técnica potenciostática, em meio orgânico (ACN), aquoso (HClO_4 5 mol/L) e líquido iônico (BFEE).

A morfologia dos filmes de PBT obtidos depende do meio utilizado na eletrossíntese e do ET. Os filmes de PBT eletrossintetizados em meio orgânico e meio aquoso sobre ITO|PEDOT:PSS apresentaram menor rugosidade, quando comparados com os eletrossintetizados diretamente sobre ITO.

Os filmes de PBT eletrodepositados em BFEE sobre ITO foram mais homogêneos do que sobre ITO|PEDOT:PSS.

Os dispositivos OPV construídos com camada ativa de PBT eletrossintetizado em BFEE apresentaram menor E_g , porém não apresentam boas características fotovoltaicas.

Os OPVs utilizando PEDOT:PSS, apresentaram melhores propriedades fotovoltaicas. Esses dispositivos, tendo como camada ativa o PBT eletrosintetizado em meios orgânico e aquoso, com espessura em torno de 20 nm apresentaram parâmetros fotovoltaicos próximos, (FF, IPCE e eficiência de potência). Mas, o melhor dispositivo, com o maior valor de eficiência de conversão (0,3%) foi o obtido com o PBT eletrosintetizado em meio aquoso com espessura de 21 ± 10 nm.

4.1 Trabalhos Futuros

Os resultados obtidos nesta pesquisa sugerem como continuidade:

- ✓ Aperfeiçoar as condições de eletrossíntese a partir do monômero tiofeno, visando filmes finos, homogêneos e uniformes.
- ✓ Variar a engenharia do dispositivo para aperfeiçoar a eficiência de conversão.
- ✓ Caracterizar a estrutura química dos filmes poliméricos.
- ✓ Construção de dispositivos OPV com filmes de PBT eletrodepositados pelas técnicas: potenciodinâmica ou galvanostática.
- ✓ Estudar o efeito da variação na concentração dos eletrólitos e do monômero na eletrossíntese, visando filmes finos e uniformes.
- ✓ Construção de dispositivos OPV com PEDOT eletrodepositado.
- ✓ Estudar a resistência elétrica dos filmes e comparar com as propriedades fotovoltaicas dos OPVs.
- ✓ Realizar o tratamento térmico (*annealing*) dos dispositivos OPVs.
- ✓ Estudar a estabilidade e o tempo de vida do dispositivo.

5 APÊNDICE

5.1 Aplicação de PBT em Anodic Buffer Layer – ABL

Como visto nas seções 1.3 e 1.4, a separação dos éxcitons ocorre preferencialmente na interface entre o material aceitador e doador de elétrons, e a distância de difusão dos portadores de carga estão na ordem de dezenas de nanômetros. Desta forma em filmes espessos os éxcitons podem recombinar antes de atingir a região de dissociação da cargas. Para contornar este problema, Sariciftci [62] propôs a estrutura de heterojunção de volume – BHJ^{viii}. Na Figura 5.1 é representado o corte transversal de um OPV-BHJ, constituída pela mistura do material aceitador e o doador na forma de domínios, evidenciando o aumento da superfície de contato, ou seja: da área ativa.

^{viii} Do Inglês – “*Bulk Heterojunction*”.

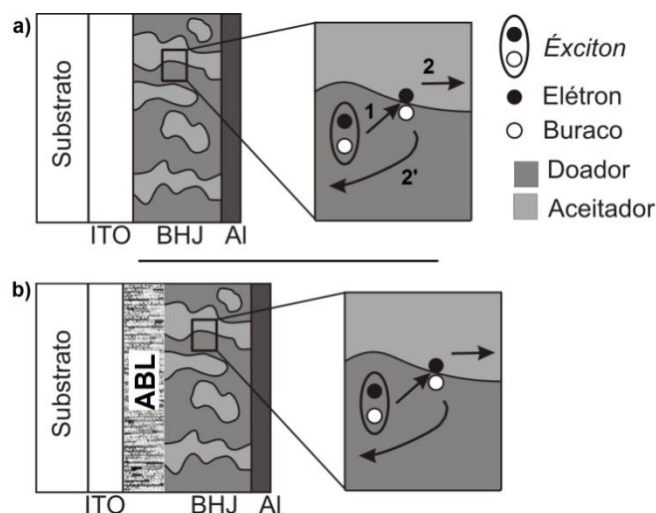


Figura 5.1 – (a) Dispositivo heterojunção (BHJ) doador-aceitador (D-A). No detalhe: O éxciton é gerado pela absorção de luz $h\nu$. (1) o éxciton é difundido até a interface D-A, ocorrendo a dissociação em elétron e buraco. (2) Transporte do elétron até o cátodo. (2') Transporte do buraco até o ânodo. (b) Dispositivo BHJ com ABL.

Contudo, mesmo em dispositivos BHJ, nem todos os éxcitons gerados são dissociados e transportados para os respectivos eletrodos. Os elétrons podem ser transferidos para o ITO. A utilização de ABL impede a transferência de elétrons para o ITO, aumentando a coleta de portadores positivos. Para um material atuar como ABL, deve ser transparente, insolúvel em solventes orgânicos e apresentar boas propriedades mecânicas e de transporte de buracos.

A utilização de PT sintetizado eletroquimicamente como ABL foi citada em [63]. Os dispositivos investigados nesta referência foram:

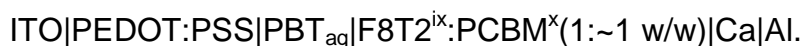


o PEDOT:PSS (40 nm) e o P3HT:PCBM foram obtidos pela centrifugação da solução, o PT eletrodepositado a partir de 0,01 mol/L de tiofeno em BFEE, aplicando +1,5 V x $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ variando a espessura pelo controle da carga de oxidação. O Ca (30 nm) e o Al (60 nm) foram evaporados termicamente à vácuo. A variação da espessura dos filmes de PT ocorreu pela variação da densidade de carga de oxidação, porém não foram relatadas as espessuras dos filmes de PT.

Em todos os casos, a camada de PT aumentou a resistência elétrica do dispositivo diminuindo o FF, com a resistência mais pronunciada em filmes mais espessos (1,0 mC/cm^2). Os filmes mais finos (0,2 mC/cm^2) não recobriram

totalmente a camada de PEDOT:PSS. A Camada de PT otimizada foi $0,4 \text{ mC/cm}^2$. O aumento do PCE de 3,5% para 4,1% foi atribuído a ABL de PT ocasionar o aumento da J_{sc} .

Devido a facilidade de produzir os filmes de PBT_{aq} , foi verificada sua atuação como ABL, em um dispositivo:



O PEDOT:PSS (21 nm) e a blenda F8T2:PCBM (71 nm) foram depositadas pela centrifugação da solução, o PBT foi eletrodepositado conforme a Seção 2.2 com solução semelhante a preparada na Seção 2.2.1.2, o Ca (30 nm) e o Al (80 nm) foi depositado pela evaporação térmica à vácuo.

Foram verificadas diferentes espessuras de PBT (11, 28 e 33 nm) obtidas em meio aquoso para atuar como ABL e um dispositivo controle sem ABL. Na Figura 5.2 a) é representada a curva característica $J \times V$, em que a inclusão de uma camada de 11 nm de PBT aumentou a J_{sc} de 4,65 para $9,63 \text{ mA/cm}^2$ ocasionando um aumento na eficiência (η) de 1,0 para 2,9%. Na Figura 5.2 b), em todos os casos houve um aumento do IPCE sendo mais pronunciado na ABL de PBT com 11 nm.

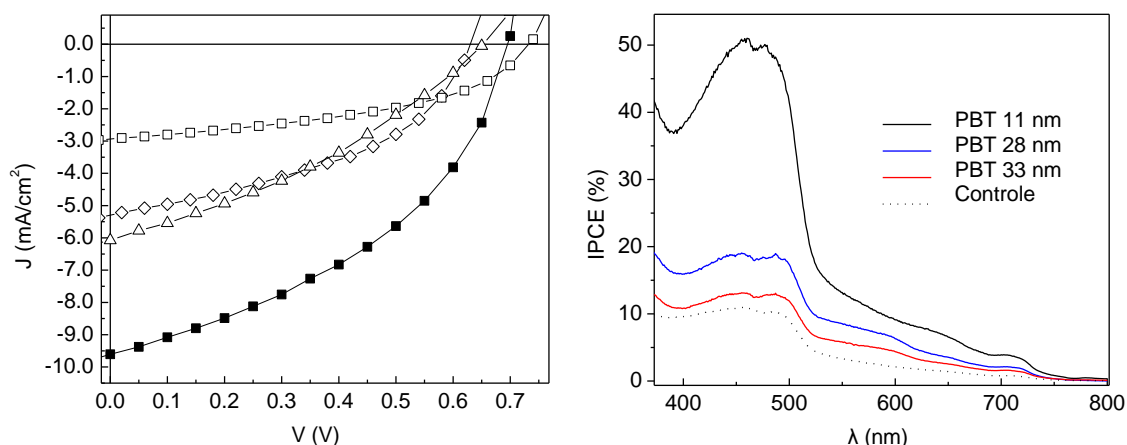


Figura 5.2 - (a) Curva característica J-V, AM1.5 (100 mW/cm^2) para os dispositivos com ABL de PBT com espessura de 11 nm (■), 28 nm (◇), 33 nm (□) e sem ABL, controle (Δ) e (b) IPCE correspondente.

^{ix} F8T2 - poly[9,9'-dioctyl-fluorene-co-bithiophene]

^x PCBM - [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester

Na Tabela 5.1 – Caracterização dos dispositivos OPV com diferentes camadas de PBT ITO|PEDOT:PSS|PBT|F8T2:PCBM|Ca|Al. estão dispostos os resultados obtidos para utilização de PBT como ABL, em que todos os casos houve aumento da eficiência η .

Tabela 5.1 – Caracterização dos dispositivos OPV com diferentes camadas de PBT ITO|PEDOT:PSS|PBT|F8T2:PCBM|Ca|Al.

PBT ABL (nm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
0	4.65	0.71	31	1.0
11	9.63	0.70	43	2.9
28	5.30	0.64	44	1.5
33	3.83	0.73	45	1.3

V_{oc} = Tensão de circuito aberto. J_{sc} = corrente de curto circuito. FF = Fator de preenchimento. P_{max} = potência máxima. η = eficiência de conversão.

O PBT tem propriedades de bloquear elétrons permitindo somente buracos serem transportados para o ITO|PEDOT:PSS, aumentando a eficiência do dispositivo.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] FIKUS, A.; PELZ, R.; KERN, E.; PLIETH, W. Morphology of electrochemically prepared polybithiophene film electrodes by digital scanning microscopy with low acceleration voltage. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 14–15, p. 2233-2235, 1998.
- [2] VALASKI, R.; CANESTRARO, C. D.; MICARONI, L.; MELLO, R. M. Q.; ROMAN, L. S. Organic photovoltaic devices based on polythiophene films electrodeposited on FTO substrates. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 8, p. 684-688, 2007.
- [3] KELMAN, J.; SANTANA, E. A. D.; SARAIVA, J. C. D.; SENNA, J. G. S. D. M.; RUFINO, R. D. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf>>. Acessado em: 16/12/2011.
- [4] TANG, W.; HAI, J.; DAI, Y.; HUANG, Z.; LU, B.; YUAN, F.; TANG, J.; ZHANG, F. Recent development of conjugated oligomers for high-efficiency bulk-heterojunction solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 12, p. 1963-1979, 2010.
- [5] SVANSTROM, C. B. Thin films of polyfluorene/ fullerene blends **Karlstad University Studies**, v. n. p. 2007.
- [6] CANESTRARO, C. D. Tese de doutorado. **UFPR**, v. n. p. 2010.
- [7] BAZMI, A. A.; ZAHEDI, G. Sustainable energy systems: Role of optimization modeling techniques in power generation and supply—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3480-3500, 2011.
- [8] PETRITSCH, K. Organic Solar Cell Architectures. **Cambridge and Graz**, v. n. p. 2000.
- [9] NALWA, H. S. Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices. v. 8, n. p. 2001.
- [10] PETROVA-KOCH, V.; HEZEL, R.; GOETZBERGER, A. **High-efficient low-cost photovoltaics: recent developments**: Springer; 2009.
- [11] GRIMM, A. M. Disponível em: <<http://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/cap2/cap2-7.html>>. Acessado em: 08/11

- [12] MANO, E. B. **Introdução a polímeros**: EDGARD BLUCHER; 1999.
- [13] FAEZ, R.;REIS, C.;FREITAS, P. S.;KOSIMA, O. K.;RUGGERI, G.;PAOLI, M. D. Polímeros condutores. **Qnesc**, v. 10, n. p. 2000.
- [14] NOBELPRIZE.ORG. Disponível em: < The Nobel Prize in Chemistry 2000". Nobelprize.org >. Acessado em: 03/11/2011
- [15] YU, G.;GAO, J.;HUMMELEN, J. C.;WUDL, F.;HEEGER, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a network of internal donor-acceptor hetrojunctions. **J. Science**, v. 270, n. p. 3, 1995.
- [16] ELSCHNER, A. **PEDOT : principles and applications of an intrinsically conductive polymer**. Boca Raton, FL: CRC Press; 2011.
- [17] ATKINS, P. W. Physical Chemistry. **Oxford University Press**, v. 6^a ed, n. p. 1999.
- [18] ISHII, H.;SUGIYAMA, K.;ITO, E.;SEKI, K. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. **Advanced Materials**, v. 11, n. 8, p. 605-625, 1999.
- [19] NASYBULIN, E.;FEINSTEIN, J.;COX, M.;KYMISSIS, I.;LEVON, K. Electrochemically prepared polymer solar cell by three-layer deposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(2,2'-bithiophene)/fullerene (PEDOT/PBT/C60). **Polymer**, v. 52, n. 16, p. 3627-3632, 2011.
- [20] BARD, A. J.;FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**: Wiley; 2001.
- [21] COSNIER, S.;KARYAKIN, A. **Electropolymerization : concepts, materials and applications**. Weinheim: Wiley-VCH; 2010.
- [22] MORGENSTERN, T.;KÖNIG, U. Electrochemical and photoelectrochemical investigations of polybithiophene films. **Synthetic Metals**, v. 67, n. 1-3, p. 263-266, 1994.
- [23] BOCK, A.;TOPETERS, A.;KRYSCI, C. A spectroscopic study of the growth and redox processes of electrodeposited polybithiophene films. **Synthetic Metals**, v. 75, n. 2, p. 133-139, 1995.
- [24] RUIZ, V.;COLINA, Á.;HERAS, A.;LÓPEZ-PALACIOS, J. Electropolymerization under potentiodynamic and potentiostatic conditions: Spectroelectrochemical study on electrosynthesis of poly[4,4'-bis(2-methylbutylthio)-2,2'-bithiophene]. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 1, p. 59-67, 2004.
- [25] MIN, G. G.;CHOI, S.-J.;KIM, S. B.;PARK, S.-M. Electrochemistry of conductive polymers 44: A comparative study on electrochemically polymerized polythiophenes from thiophene, bithiophene, and terthiophene. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 19-20, p. 2108-2116, 2009.
- [26] KANETO, K.;YOSHINA, K.;INUISHI, Y. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 21, n. p. 1982.

- [27] TOURILLON, G.;GARNIER, F. **J. Electroanalytical Chem.**, v. 135, n. p. 1982.
- [28] WALTMAN, R. J.;BARGON, J.;DIAZ, A. F. **J. Phys, Chem**, v. 87, n. p. 1983.
- [29] DOWNARD, A. J.;PLETCHER, D. A study of conditions for electropolymerisation of polythiophene in acetonitrile. **J. Electroanalytical Chem.**, v. 206, n. p. 1986.
- [30] WANG;#160;G.;WONG;S., T. K.;HU;X. **Influence of thickness of electrochemically deposited hole-transport film on electroluminescent properties**. Heidelberg, ALLEMAGNE: Springer; 2000.
- [31] LAGROST, C.;JOUINI, M.;TANGUY, J.;AEIYACH, S.;LACROIX, J. C.;CHANE-CHING, K. I.;LACAZE, P. C. Bithiophene electropolymerisation in aqueous media; a specific effect of SDS and β -cyclodextrin. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. p. 8, 2001.
- [32] PEREPICHKA, I. F.;PEREPICHKA, D. F. **Handbook of thiophene-based materials: applications in organic electronics and photonics**: Wiley; 2009.
- [33] SEMENIKHIN, O. A.;JIANG, L.;IYODA, T.;HASHIMOTO, K.;FUJISHIMA, A. In situ AFM study of the electrochemical deposition of polybithiophene from propylene carbonate solution. **Synthetic Metals**, v. 110, n. 3, p. 195-201, 2000.
- [34] TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, v. 48, n. 2, p. 183-185, 1986.
- [35] GREENWALD, Y.;POPLAWSKI, J.;EHRENFREUND, E.;SPEISER, S. Light activated p-n junction device based on bilayer substituted polythiophene derivatives. **Synthetic Metals**, v. 85, n. 1–3, p. 1353-1354, 1997.
- [36] MAJUMDAR, H. S.;BOLOGNESI, A.;PAL, A. J. Switching and memory devices based on a polythiophene derivative for data-storage applications. **Synthetic Metals**, v. 140, n. 2–3, p. 203-206, 2004.
- [37] CAMURLU, P.;GIOVANELLA, U.;BOLOGNESI, A.;BOTTA, C.;CIK, G.;VÉGH, Z. Polythiophene–polyoxyethylene copolymer in polyfluorene-based polymer blends for light-emitting devices. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 1–2, p. 41-44, 2009.
- [38] OHSHITA, J.;TADA, Y.;KUNAI, A.;HARIMA, Y.;KUNUGI, Y. Hole-injection properties of annealed polythiophene films to replace PEDOT–PSS in multilayered OLED systems. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 3–4, p. 214-217, 2009.
- [39] ZOU, Y.;SANG, G.;WU, W.;LIU, Y.;LI, Y. A polythiophene derivative with octyloxyl triphenylamine-vinylene conjugated side chain: Synthesis and its applications in field-effect transistor and polymer solar cell. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 3–4, p. 182-187, 2009.
- [40] DRORI, T.;HOLT, J.;VARDENY, Z. V. Optical studies of the charge transfer complex in polythiophene/fullerene blends for organic photovoltaic applications. **Physical Review B**, v. 82, n. 7, p. 075207, 2010.
- [41] YAN, J.;SUN, C.;TAN, F.;HU, X.;CHEN, P.;QU, S.;ZHOU, S.;XU, J. Electropolymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)

(PEDOT:PSS) film on ITO glass and its application in photovoltaic device. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 2, p. 390-394, 2010.

[42] DICARMINE, P. M.;SEMENIKHIN, O. A. Intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS) of solid-state polubithiophene-based solar cell. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. p. 11, 2008.

[43] BAZZAOU, E. A.;AEIYACH, S.;LACAZE, P. C. Low potencial electropolymerization of thiophene in aqueous perchloric acid. **Journal of electroanalytical chemistry**, v. 364, n. p. 7, 1994.

[44] DIAGNE, A. A.;FALL, M.;GUÈNE, M.;DIENG, M. M.;DEFLORIAN, F.;ROSSI, S.;BONORA, P.;VOLPE, C. D. Electrochemical impedance spectroscopy of polybithiophene films in an aqueous LiClO₄ solution. **Comptes Rendus Chimie**, v. 10, n. 6, p. 558-563, 2007.

[45] LAGROST, C.;TANGUY, J.;AEIYACH, S.;LACROIX, J. C.;JOUINI, M.;CHANE-CHING, K. I.;LACAZE, P. C. Polymer chain encapsulation followed by a quartz microbalance during electropolymerization of bithiophene-b-cyclodextrin host-guest compounds in aqueous solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 476, n. p. 14, 1999.

[46] ABISMAL, B.;CANSELIER, J. P.;WILHELM, A. M.;DELMAS, H.;GOURDON, C. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 6, n. 1, p. 75-83, 1999.

[47] SHI, G.;LI, C.;LIANG, Y. High-Strength Conducting Polymers Prepared by Electrochemical Polymerization in Boron Trifluoride Diethyl Etherate Solution. **Advanced Materials**, v. 11, n. 13, p. 1145-1146, 1999.

[48] SHI, G.;JIN, S.;XUE, G.;LI, C. A Conducting Polymer Film Stronger Than Aluminum. **Science**, v. 267, n. 5200, p. 994-996, February 17, 1995.

[49] ZHANG, D.;QIN, J.;XUE, G. Studies of electrochemically deposited films from bithiophene in boron fluoride-ethyl ether. **syntetic Metals**, v. 106, n. p. 4, 1999.

[50] PETRITSCH, K. Organic Solar Cell Architectures. **Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät**, v. n. p. 2000.

[51] VALASKI, R. Tese de doutorado. **UFPR**, v. n. p. 2004.

[52] ROMAN, L. S.;MAMMO, W.;PETTERSSON, L. A. A.;ANDERSSON, M. R.;INGANÄS, O. High Quantum Efficiency Polythiophene. **Advanced Materials**, v. 10, n. 10, p. 774-777, 1998.

[53] PETTERSSON, L. A. A.;ROMAN, L. S.;INGANAS, O. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 1, p. 487-496, 1999.

[54] SARICIFTCI, N. S.;SMILOWITZ, L.;HEEGER, A. J.;WUDL, F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. **Science**, v. 258, n. 5087, p. 1474-1476, 1992.

- [55] YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J. C.; WUDL, F.; HEEGER, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. **Science**, v. 270, n. 5243, p. 1789, 1995.
- [56] KRAABEL, B.; MCBRANCH, D.; SARICIFTCI, N. S.; MOSES, D.; HEEGER, A. J. Ultrafast spectroscopic studies of photoinduced electron transfer from semiconducting polymers to C₆₀. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 18543-18552, 1994.
- [57] ROMAN, L. S. Tese de doutorado, 2000.
- [58] HU, X.; WANG, G.; WONG, T. K. S. Effect aqueous and organic solvent ratio on the electropolymerization of bithiophene in the mixed solutions. **Synthetic Metals**, v. 106, n. p. 6, 1999.
- [59] MICARONI, L. M.; NART, F. N.; HÜMMELGEN, I. H. Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 7, n. 1, p. 55-59, 2002.
- [60] ROMAN, L. S.; BERGGREN, M.; INGANÄS, O. Polymer diodes with high rectification. **Applied Physics Letters**, v., Vol. 75, n. p. 3557–3559, 1999.
- [61] ASAMI, R.; FUCHIGAMI, T.; ATOBE, M. Development of a Novel Environmentally Friendly Electropolymerization of Water-Insoluble Monomers in Aqueous Electrolytes Using Acoustic Emulsification. **Langmuir**, v. 22, n. 24, p. 10258-10263, 2006.
- [62] SARICIFTCI, N. S.; SMILOWITZ, L.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. Semiconducting polymers (as donors) and buckminsterfullerene (as acceptor): photoinduced electron transfer and heterojunction devices. **Synthetic Metals**, v. 59, n. 3, p. 333-352, 1993.
- [63] WEI, H.-Y.; HUANG, J.-H.; HO, K.-C.; CHU, C.-W. A Strategic Buffer Layer of Polythiophene Enhances the Efficiency of Bulk Heterojunction Solar Cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 5, p. 1281-1285, 2010/05/26 2010.